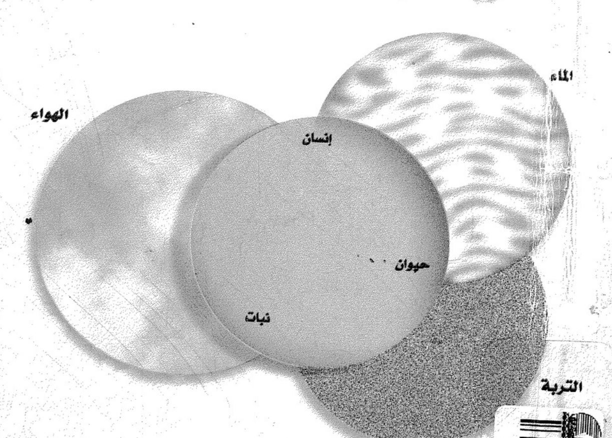
# دورة السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي






ا.د فتحى عبد العزيز عفيفى

دار الفجر للنشر والتوزيع

# السموم والملوثات البيئية
# ي مكونات النظام البيئي

تأليف

أ.د . فتحي عبد العزيز عفيفي
أستاذ كيمياء المبيدات والسموم
كلية الزراعة - جامعة عين شمس

دار الفجر للنشر والتوزيع

حقوق النشر
الطبعة الأولي 2000 م


رقم الإيداع
2000 / 2646
الترقيم الدولي I.S.B.N.
977- 5499 - 62 - 3

دار الفجر للنشر والتوزيع
4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة
تليفون : 2944119 ( 00202 )
فاكس : 2944094 ( 00202 )

المحتـــــويات

## مقـدمة :

غدت مشكلة التلوث البيئي اليوم من أخطر المشاكل الملحة ليـس فقـط على مستوى دول العالم الثالث فحسب ولكن أيضا على مستوى العالم اجمع ، فأضحت بتغلغلها خلال مكونات النظام البيئي أمرا ملحا يتعايش معه الإنسـان رغما عنه ويقال أن الإنسان قد أصبح لاجئ بيئته ، فالـهواء الـذي يتنفسـه والماء الذي يشربه والطعام الذي يأكله والملبس الـذي يلبسـه غـدا ملوثـا بملوثات وكيماويات سامة خاصة وإذا ما حدث ذلك في وقت يعاني فيه العـالم أجمع من نقص في مصادر الغذاء والماء حتى أصبح موت البشر لا عطشـا أو جوعا ، بل اختناقا من الهواء الملوث .

ولقد تعلمنا ونحن صغار أن للاستعمار العسـكري أو الفكـري حـدود جغرافية وعسكرية وسياسية ، أما التلوث البيئي فـلا يعـترف بـأي حـدود فالتصحر ( Desertification ) مع النقص في مسـاحة الغابـات ( Forestation ) وبجانب تلوث الهواء والتربة والمياه بأنواعها : ( انهار – بحيرات – بحـار – محيطات – مياه جوفية ) علاوة على تحطم طبقة الأوزون وانسداد المحيطات ( Oceanofouling ) بدت كلها مشاكل رهيبة تهدد البيئة آلتي نعيش فيها وعليـها ، ومع تقدم البشرية تتزايد الأنشطة البشـرية ( Human Activities ) ويتسـع انتشار وتغلل التلوث ، ومن هنا وجب الانضباط البشـرى أولا ثـم التنظيـم والتشريع ثانيا ثم البحث في محاولة لإيجاد الحلول المناسبة للحد من التلـوث ثم التخلص منه تدريجيا .

فلم يجابه البشر حتى الآن خطر بهذه الضخامـة والانتشـار والتشـابك والناتج عن تضافر عوامل متعددة كل منها أصبح كافي لوجـود معضـلات مستعصية الحل وآلتي تعنى متجمعة أن الآم الإنسانية سوف تزداد لحد مخيف في المستقبل القريب ونحن نصبو لتأمين حاجات الإنسانية ولا نشك بفاعليـة الحلول الخاصة بذلك إذا وضعنا جانبا مصالحنا الفردية الأنانية ، فالبيئة التي

نعيش عليها الآن تتقهقر بنمط سريع لم يسبق له مثيل وأن كل هذا واضحـــا في بعض أجزاء العالم منه عن البعض الآخر ، ولكن عندما يـــدق نــاقوس الخطر في بعض الأماكن لا يستدعى الاهتمام بالمناطق الأخرى ولكن الواقــع لم يتجزأ وما يؤثر على البعض يؤثر على الكل فـــي المســتقبل ، فبجــانب التلوث الذرى والنووي واكتساح المواد السامة كالعناصر خاصة الثقيلة منـــها كالرصاص و الكادميوم والزئبق علاوة على الكيماويات الزراعيــة كــالددت وممثلاته ومماكناتـــه ( DDT Metabolites & Analogous ) وأفــراد عائلــة السكلودايناث ( Cyclodienes ) وغيرها في السلاسل الغذائيــة ( Food Chains ) حيث وجدت متبقياتها بأنسجة الطيور والحيوانات آلتي تعيـــش بعيــدا عــن الأماكن المستخدمة فيها هذه المركبات .

كذلك لوحظ بقايا النفط والمصانع والصرف الصحي بكل الميــاه العذبــة تقريبا كذلك بمياه الشواطئ البحرية والمحيطات حتى وصلت لأعلـــى القمــم بالجبال والقطب المتجمد الشمالي وبتركيزات كبيرة بلغت الحد الذي أصبـــح معه التجدد الطبيعي للمياه ( Natural Renewable ) غير كافي لاستخدامها مـــن جديد خاصة مع تطور بعض وسائل النقل الحديـــث والتـــي تفــوق ســرعة الصوت و زيادة عدد المحطات النووية والذرية والمفاعلات وما ينجم عنـــها من تأثيرات خطيرة على المدى الطويـــل ( فقـــرة نصــف الحيــاة : ١/٢ T للبلوتونيوم المشع ٢٣٨ سنة ) .

وإذا ما أخذنا في الاعتبار بجانب ذلك أن الأرض التي نعيـــش عليـــها محدودة الموارد وثرواتها في طريقها للنفاذ ويبـــدو أن المجتمـــع الصنـــاعي بالدول المتقدمة الغنية هي المهدد الأول لهذه الموارد التي لا تتجدد أو تعوض وتستثمر الآن عشوائيا دون النظر لحاجات الشعوب خاصة بالعالم الثالث .

وفى عام ١٩٧٢ أجتمع علماء البيئة في اســتوكهولم وبإشـــراف الأمـــم المتحدة مائة وثلاثة عشرة دولة وبأكثر من ألف ممثل ونشرت وقائعـــه فـــي أكثر من ألف ومائتان صفحة تحت عنوان " ليس لنا إلا الأرض " وكانت فـــي مقدمة توصياته أن الإنسان جزء لا يتجزأ عن البيئة شاء ذلك أم أبى ويجـــب

التأكيد على حماية وتحسين البيئة وإيجاد سياسة تخطيطية لعمل جماعي عالمي مع وجود مؤسسات متخصصة ضمن نطاق الأمم المتحدة واعداد برامج مراقبة مستمرة للبيئة والمحيطات . وبدأت الآن العديد من الدول المتقدمة في صرف أموال طائلة على التنظيف الجزئي وليس الكامل للهواء والماء فعلى سبيل المثال أنفقت الولايات المتحدة الأمريكية منذ عام ١٩٧١- ١٩٧٥ مائة وخمسة مليار دولار تحمل رجال الصناعة نسبة ٤٢% منها كما أنفقت فرنسا عام ١٩٧٤ مليار ونصف فرنك كما صدر قانون بأهمية إرفاق ما يوضح قبل بناء أي منشاة فكرة متكاملة عن عملها ليتسنى إعطاء رخصة البناء لها ( الشهادة البيئية ) .

ولو رجعنا لتاريخنا نحن العرب نجد أن علمائنا العرب أشاروا في كثير من كتبهم للبيئة والتلوث قبل مئات من السنين من اجتماع فرنسا وأستوكهولم لقمم علماء المدنية والتطور ، فذكر العلامة ابن خلدون في كتابة " بأن الهواء إذا كان راكدا خبيثا أو مجاورا للمياه الفاسدة أو لمنافع متعفنة أو لمروج خبيثة أسرع إليه العفن من مجاوراته فأسرع المرض للحيوان الكائن فيه لا محالة وهى مشاهدة في المدن التى لم يراعى فيها خبث الهواء وهى كثيرة الأمراض في الغالب " فهي أسطر قليلة تحمل في طياتها ما يكفى لكتابة مؤلفات كاملة فهو أول من أشار بوجوب تأسيس علم أنشأ حديثا وهو علم تخطيط المدن . ولقد ذك الله العلي العظيم في محكم آياته في خلق الكون وما علية بقدر فقال تعالى " إن كل شيء خلقناه بقدر " ثم جاء الإنسان وبكل ما أوتى من علم وتقدم ومدنية أضاع هذا القدر !

وبعد وصول صدى هذا المؤتمر تمخضت الأمم المتحدة بأعداد برامج للمراقبة المستمرة للبيئة وإيجاد أمانة سر للبيئة وأنشأت منظمة الأرصاد الجوية العالمية حوالي ٢٠٠ محطة أرصاد لمراقبة التلوث الجوى في ٧٣ دولة من الدول المشتركة بالمنظمة حيث تقسم هذه المحطات لثلاثة أنواع :

**أ - محطات التلوث الجوى للخط القاعدي :**

وتقع بعيدا عن المجتمعات السكانية والخطوط الجوية وطرق النقل وفى نفس الوقت يكون الموقع قريب أو معرض للحوادث الطبيعية كالبراكين

والعواصف الرملية والترابية وحرائق الغابات ، ولا يختلف استخدام هذه الرقعة من الأرض في دائرة قطرها مائة كيلو متر خلال خمسون عام وفى نفس الوقت فعدد العاملين بها قليل حتى لا تؤثر أنشطتهم البشرية فيها على البيئة وطبيعتها وتكون وظيفتها هي رصد وقياس التلوث للتنبؤ بما يحدث على المدى الطويل.

**ب - محطات تلوث جوى إقليمية :**

محطات منتشرة بالدول لتقدير مدى التلوث الجوى وتقع بعيدة عن المناطق المأهولة بالسكان لتلاشى الذبذبات الحادة في التلوث حيث تتعدى ٤٠-٥٠ كيلومتر وتغطى الطرق المؤدية إليها بالإسفلت وتزرع باقي مساحاتها بالحشائش لمنع الأتربة كما يبتعد عن دخان المصانع وعادم السيارات بمسافة لا تقل عن عشرة كيلومتر فلا تحدث بها رياح شديدة وتقوم هذه المحطات بالربط بين المتغيرات في هذه الدولة .

**ج - محطات تلوث جوى فرعية :**

حيث تقام بالدولة أكثر من محطة موزعة بها لرصد التغيرات في مدى تلوثها خاصة بالمناطق الصناعية والمناطق الآهلة بالسكان والمزدحمة بالمواصلات وقد تكون في صورة محطات متنقلة أو محمولة لأخذ عينات من الهواء بصورة دورية مستمرة (سيوه-سانت كاترين-سيدي براني-القصير-الغردقة).

ولقد روعي في أن تتضمن أبواب الكتاب دراسة لدورة السموم والملوثات البيئية سواء غازية أو سائلة أو عنصرية أو جسيميه كذلك الملوثات الحرارية والميكروبية والمشعة والمطر الحامضي في مكونات النظام البيئي :

- كالهواء وملوثاته الغازية والعنصرية والجسيمية والسموم الزراعية وتلوث الهواء الحراري والميكروبي والإشعاعي والمطر الحمضي ثم مراقبة وقياس تلوث الهواء الجوي والعوامل المؤثرة علي توزيع الملوثات بالهواء الجوي .

- والمياه الطبيعية سواء أكانت مياه أنهار و بحـــيرات أو ميـــاه بحـــار ومحيطات وبحيرات ومصادر تلوثها بالكيماويات والعناصر والميكروبـات وزيت البترول ومياه الصرف الصحي وتلوث المياه الحراري ثم قيـــاس دور التحلل المائي ومآل السموم والملوثات ثم دراسة التوزيع التجزيئـــي للترسبات والكائنات الحية وقياس التطـــاير ومعـــدلات انتشـــار الســـموم والملوثات البيئية الكارهة للماء وأخيراً القيـــاس الفوتوكيميـــائي للســـموم والملوثات البيئية في البيئات المائية الطبيعية.

- تلوث التربة / الترسبات بالسموم والملوثات البيئيـــة وتلوثـــها بمبيـــدات الآفات والقمامة والفضلات الحيوانية والآدمية ثم دراسة لحركة وامتصـــلص جزيئات السموم والملوثات البيئية في التربة والترسبات وأخيراً قياس سـلوك البخر والفقد البخاري لجزيئات السموم والملوثات البيئية من التربة .

- الكتلة الحية النباتية والحيوانية ومدي درجة تأثرها بمستوي تلـــوث كـــل من الهواء الجوي والمياه بأنواعها والتربة والترسبات بالسموم والملوثـــات البيئية المختلفة .

والله نسأل أن يكون جهداً ، اضافة ينتفع بها في هذا المجال

والله ولي التوفيق

المؤلف



# البـــاب الأول

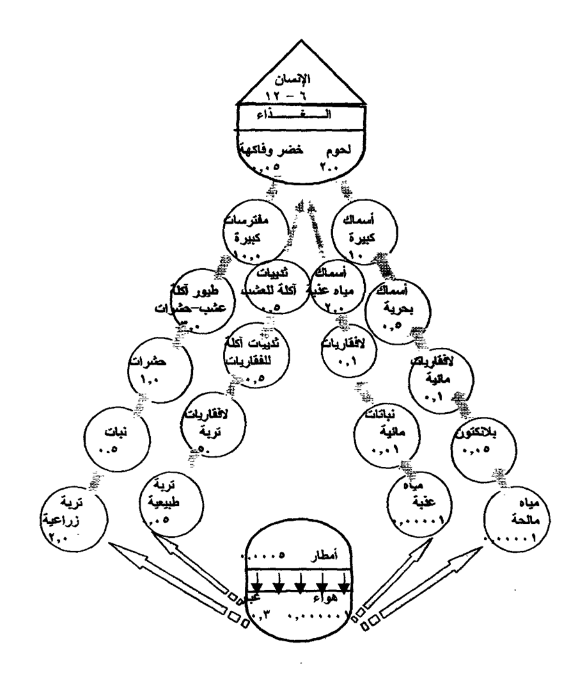
# دورة السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي



إن التكثيف المستمر والمتنوع في تخليق السمو في الآونة الأخيرة وعلى مستوى العالم وبالتالي التواجد المستمر والدائم لمتبقياتها (Residues) وممثلاتها (Metabolites) في مكونات النظام البيئي (Ecosystem Component) بصفة عامة وبمصادر المواد الغذائية الخام خاصة المستخدمة منها كمواد علف للغذاء الحيواني إذا ما أخذ في الاعتبار مجموعة السموم المستخدمة في المجال الزراعي (Agrotoxicants) كوسيلة سريعة وفعالة تجد طريقها دائما في مجال السيطرة على الآفات الحيوانية والنباتية المستهدفة خاصة تلك ألتي تنتشر فيها بشكل فجائي وبائي (Out-break) والناقلة للأمراض خاصة الوبائية منها (Epidemic Vectors) مما يؤدى لاتساع واستمرارية انتشار خطر هذه المتبقيات .

ولقد أظهرت نتائج التحليل الدقيق لمتبقيات السموم في العينات البيئية والبيولوجية وجودها بمختلف الأوساط البيئية ، فثبت وجود كميات طائلة منها في الغلاف الجوى (Biosphere) وألتي تنتشر منه لباقي مكونات النظام البيئي ( المسطحات المائية - التربة-الكائنات الحية الدقيقة الحيوانية والنباتية : الكتلة الحيوية (Biomass) ) خاصة أنسجة تلك الكائنات التي تسود وتتربع على قمم السلاسل الغذائية (Food Chains) كالمفترسات وآكلات اللحوم والتي في النهاية يتربع على قمتها الإنسان ، حتى أصبحت فكرة التناول المقبول اليومي للمتبقيات ( Acceptable Daily Intake : ADI) والمتناولة مع الغذاء أو الهواء المتنفس مقبولة ،شكل رقم(١-١).

ويزداد الموقف السابق خطورة مع السموم التي تتمتع بدرجة ثابتة عالية نسبيا ( High Relative Stability) ذات الأثر المتبقي الطويل(Long residual effect) ومتبقياتها ذات النشاط المتبقي العالي (High residual activity) وبطئ اختفاء أثر متبقياتها على التوازن الطبيعي (Natural balance) وذات الارتباط الوثيق بما يعتري الإنسان من قلق من جراء التأثيرات المزمنة (Chronic effects) خاصة بالدول النامية وأمريكا الشمالية وهو ما يعزى لمتبقياتها وممثلاتها الثابتة .



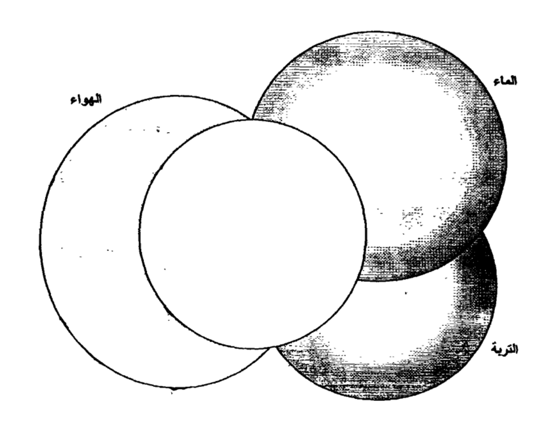

شكل رقم (١-١) : كميات متبقيات مركب الددت ومشابهاته ( Isomers ) ومماكناته (Analogous) بمكونات النظام البيئي في صورة سلاســل غذائيــة (Food chains) والتضخــم البيولوجــي (Biomagnification)

ولهذا فرضت هذه الدول قيود للحد من استخدامها وتزايد نطاق انتشارها خاصة مع مجموعة السموم الثابتة كيميائيا مثل عائلة مركب الددت ومشابهاته ومماكناته (DTTIsomers and Analogues) وعائلة مركبات السيكلودايين ( كالكلورودان والألدرين والديلدرين والأيسودرين والإندرين والهبتاكلور ) وعائلة مركب بنزين هكساكلوربنزين فلم يعد مقبول لدى إنسان هذه الدول فلسفة الفائدة في مقابل الضرر (Benefit versus risk) والتي غالبا ما تكون الفائدة في صالح استخدامها أو القبول بمقولة أطعمني اليوم وأغثني غدا ، جدول رقم (١-١).

وليس من الصعوبة بمكان الآن معرفة الوضع الحالي لمستوى متبقيات هذه السموم بالبيئة ولكن الصعوبة تكمن بل وتبلغ ذروتها عند التعرف على كيفية التنبؤ بالتغيرات التي تحدثها هذه المتبقيات مستقبلا نتيجة لتداخل متبقياتها وممثلاتها مع الأنظمة الحيوية الحيوانية وهو أخطر ما الموضوع ، شكل رقم (١-٢) .

جدول رقم (١-١) : متوسط تركيز مركبات جاما - سادس كلوريد البنزين والددت والألدرين و الديلدرين كأمثلة لأفراد بعض العائلات الثابتة كيميائيا

| المكون | جاما-سادس كلوريد البنزين | مركب ددت | مركب الالدرين والدليدرين |
|---|---|---|---|
| هواء | ٥-١١ | ١٠-١٣ | ١٢-١٨ |
| ماء | ١٠-٢٣٠ | ١٢-٢١٠ | ١-٧ |
| ماء سطحي | ٣٤ | ٢١ | ٢٨ |
| تربة | $١-٥٠ \times ١٠^{-٣}$ | $٥٠-٢٠٠٠ \times ١٠^{-٣}$ | $١٠-١٥٠٠ \times ١٠^{-٣}$ |




شكل رقم (١-٢) : العلاقات المتداخلة لمكونات النظام البيئي

**وتنفرد السموم خاصة الزراعية بصفات فريدة بمقارنتها بالكيماويات الأخرى :**

- فتتميز بعدم إمكانية منع دورتها في الغلاف الجوى فنسبة منها تستقر وتترسب على الأسطح (٦٠-٦٥%) سواء ظلت عليها بصورتها الأصلية أو تحدث لها تحولات طبيعية (Transformation) أو تحولات حيوية : تمثل (Bio transformation Metabolism) والنسبة الباقية ٣٠-٤٥% تتخلل هذه الأسطح وتسقط على سطح الأرض ومن كلتا النسبتين تتجرف منها نسبة بفعل الهواء وتتطاير (Drift) أو يتناولها العديد من العمليات الطبيعية الأخرى كالبخر (Evaporation) والتطاير (Volatilization) والحركة مع نحات التربة (Corrosion) أو التشرب (Leaching) بين حبيبات التربة فتصل للمياه الجوفية .

- كما تخلق فاعليتها الحيوية (Bio activity) قوة خطـــرة علـــى طبيعـــة مكونات النظام البيئي والكائنات الحية بكل مكون منها علاوة على عـــدم المقدرة على الحد من وجودها أو الإقلال منها .

- علاوة على أن ملامستها لأســطح أجســام كائنـــات عديــدة كنتيجـة لاستخدامها في مجالات متنوعة ولهذا فدورتها واستمرارية تواجدها بالبيئة تساعد على وجود متبقياتها بالمنتجات الغذائية وانتقالها للعديد من السلاسل الغذائية مع احتمال تراكمها (Accumulation) بتركـــيزات صغــيرة ترتفـــع تدريجيا حتى تصل للمستوى النشط للتأثير البيولوجي أي للجرعة المؤثـــرة (Effective Dose : ED) خاصة ما إذا كانت ذات درجة ثبـــات عاليـــة وأثـــر متبقي طويل .

- كذلك فمن صفاتها المنفردة جانبان ذو علاقة بالإنسان إحداهما : إيجابي وهو التخلص من الكائن الحي المستهدف (Target Organism) والآخر سلبي من جراء التأثير الحاد أو المزمن (Acute/Chronic Effects) لمبقياتها الثابتـــة والسامة على الإنسان وقد ينتقل تأثير نشاطها المتبقي لأجياله من بعد فـــي صـــورة تشـــوهات خلقيـــة (Teratogenesis) كمـــا فـــي حالـــة مركـــب الثـــاليـــديميـــد (Thalidemide) أو مركب ٢,٤-د (2.4-D) والذي استخدمته القوات الأمريكية للتخلص من غابات فيتنام للتمكن من رؤية مواقع الجنـود الفيتنامية ( فمن المعروف أن ناتج عملية تصنيع هذا المركب يرافقه تكوين نسبة من مركب الديوكسين والتى ما زالت متبقياته بالتربة لـــــلآن تـــؤدى لتشوهات خلقية لا تقل عن ١٢% في الأجنة ، كذلك مركـــب داى إيثيـــل ستيل بسترول (Diethyl Stilbestrol :DES) والمؤدية السرطان المهبل بـــالجيل الثاني مباشرة بعد تعرض جيل الآباء.

وفى نفس الوقت كان لهذا الجانب السلبي أبعاده وأهدافه السياســـية فقـــد أشار تشر شل للدور السحري المعجزة (Miraculous role) الذي لعبه مركـــب الددت في وقف وباء التيفود والكوليرا والطاعون والتيتـــانوس بيـــن قـــوات الجيوش في الحرب العالمية ولكن بعد عشرون عام مـــن الحـــرب وصفـــت

الكاتبة راشيل كارسون هذا الدور السحري بأنه إكسير الموت (Elixir of Death) في كتابها الربيع الصامت حيث أدى هذا المركب لفقد التوازن البيئي وتخريب البيئة بدرجة ثبات مخلفاته العالية والتي تصل إلى ٤٥ سنة ومن هنا نجد أن معسكران في استراتيجية استخدام السموم الزراعية : فحكومات البلاد التي بها المصانع المنتجة لها و التي تستخدمها كسلعة استراتيجية اقتصادية يؤيدون استمرار استخدامها والحث على التوسع في زيادة معدل إنتاجها وتنوعها لما تحققه من عائد مادي بجانب وقايتها للمزروعات والغابات .

وعلى الجانب الآخر معسكر منظمات حماية البيئة (Environmental Pollution Agency : EPA) والصحة العامة (Public Health) وينادى بمنع أو الحد من استخدامها للحد من التلوث البيئي وتقيده لإمكانية زيادة الإنتاج الغذائي دون استخدامها ، في نفس الوقت فبداخل هذا المعسكر منظمة الصحة العالمية (WHO) والتي ما زالت تؤيد استخدامها في برامج السيطرة (Management Control) على ناقلات المسببات المرضية (Vector Diseases) للأمراض الوبائية كحمى النخاع الشوكي والحمى القلاعية والتيفود والكوليرا والطاعون .

**ويمكن تمييز أنماط (أشكال) فعل هذه السموم بالغلاف الجوى إلى :**

**أ- فعل موضعي (LOCAL ACTION)**

وهو المباشر (الأولى) على الكائنات الحية المستهدفة بالمكان المعامل ، في نفس الوقت يعد فعل غير مباشر (ثانوي) على الكائنات الحية الغير مستهدفة (Non-target organisms) ويقاس النشاط البيولوجي (Biological Activity) للفعل المحلى بتقدير الجرعة (Dose) وصورتها وطريقة معاملتها وإختياريتها (Selectivity) ومعدل هدمها .

**ب- فعل محلى (NEARNEST AFTER EFFECT : LAND SCAPE REGIONAL)**

وهو الفعل الناجم عن بقائها (Duration) في الغلاف الجوى ومنه للمسطحات المائية والتربة . وطبيعة هذا الفعل والمعتمد على معدل انفرادها

(Relief) والظروف البيئية والمناخية ففي المناخ الجاف مع ملوحة التربة العالية ومستوى الماء الأرضي تزداد معها احتمالات ثباتها العالية ويزيد من تراكم ممثلاتها بالماء والتربة والكتلة الحية (Bio mass) .

ج- فعل إقليمي ( REMOTE AFTER EFFECT :REGONAL EFFECT)

وهو الفعل الناجم عن السموم العالية الثبات والقادرة على الهجرة والتحرك خلال مجارى الأنهار (River basin) وبطول ضفتيه (Flood plains) في صرة محاليل أو معلقات أو بحالة ممتصة على غرويات التربة ( Soil - Colloids) حيث يعاود توزيعها من جديد (Redistribution) وأخيرا تتراكم بمساحات الفيضانات والدلتا (Estuaries) وتبقى بها من ٣-٥ سنوات وبالتالي تلعب دورها الفعال على الكائنات الحية خاصة الدقيقة منها في الضفاف (Reaches) السفلية بالدلتا والأنهار والبحار .

د- فعل شامل ( VERY REMOTE AFTER EFFECT : GLOBAL)

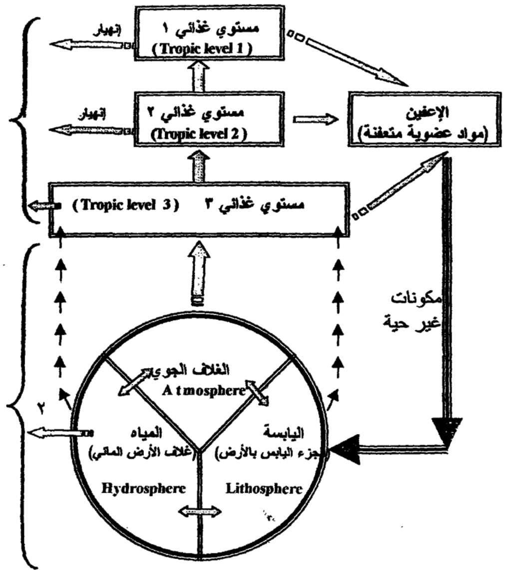
وهو الفعل الشامل والمغطى لسطح كوكب الأرض بكل مكوناته ( الغلاف الجوى - المسطحات المائية والأرض ) ويساهم في ذلك حركتها بالتيارات الهوائية (Air & Coastal Currents) والتيارات عبر المحيطات (Trans ocean Currents) والتي تشمل العواصف (Storms) والدوامات (Cyclones) وهجرة الطيور والأسماك والحيوانات وحتى الإنسان في تنقلاته والمواد الخام والمنتجات الغذائية .

وكما أشير سابقا فلعدم إمكانية منع دورة السموم بصورها المختلفة في النظام البيئي خاصة عن طريق تطاير وانجراف (Drift) قطراتها خاصة الدقيقة منها والتي يجرفها الهواء لعدة كيلومترات ، فالقطرات الأقل في قطرها من ٥ ميكروميتر تظل عالقة بالجو لفترة حيث تحملها الرياح لمسافات بعيدة في حين تتساقط القطرات التي تتراوح حجمها بين ١٠-٥٠ ميكروميتر ، جدول رقم (١-٢) شكل رقم (١-٣) .

جدول رقم(١-٢): النسب المئوية للرش المتساقط على أبعاد مختلفة من مكان المعاملة ( الرش)

| النسبة المئوية للتساقط (%) | المسافة التي سقطت عليها(متر) |
| --- | --- |
| ٨,٠ | ١ |
| ٥,٠ | ٢ |
| ٤,٠ | ٣ |
| ٣,٠ | ١٠ |
| ٢,٠ | ٢٠ |
| ١,٠ | ٥٠ |
| ٠,١ | ١٧٥ |

كذلك لا يغفل عامل التطاير (Volatilization) للمتبقيات من على سطح الأرض فبعد تبخر محتوى قطرة الماء (Evaporation) من المترسبات (Depositors) تترسب وتستقر حبيبات المادة بالسطح في صورة مخلفات ( متبقيات) Residues وهى عرضة لانجرافها بالهواء أو البخر أو التطاير خاصة مع السموم ذات درجة التطاير العالية ويساهم في ذلك الضغط البخاري للمركب (Evaporation pressure) فكلما زاد الضغط البخاري لها كلما زاد تبخر جزيئاتها للغلاف الجوى وفى نفس الوقت قل امتصاصه بين حبيبات التربة ( حيث يزداد بالتربة الرملية >التربة الخفيفة>التربة الثقيلة ) ، ويرتفع لأعلى بواسطة تيارات الحمل الصاعدة وقد تحمل بالرياح لمناطق أخرى مجاورة ، كما يزداد معدل التطاير والبخر بالمساحات البور > المساحات المنزرعة لتعرضها مباشرة للشمس والرياح فيسهل وصولها للغلاف الجوى والتي قد تتعرض أثناء ذلك للرطوبة الجوية النسبية المرتفعة أو حالات الشبورة والندى خاصة في الصباح الباكر حيث تتكاثف كقطرات مائية وتعود بها لسطح الأرض مرة ثانية ويساهم في ذلك معدل ذوبان المركب (Solubility) والتي تلعب دورها في تحديد درجة ثبات جزيء المركب (Stability) خاصة في التربة ، فليس من الضروري أن تتوافق درجة ذوبان المركب مع ظاهرة التسرب (Leaching) لأعماق التربة أو تحركها رأسيا وأفقيا حتى تترسب بالقاع (Sedimentation)




شكل رقم (١-٣): كموديل لانتقال المادة الكيماوية في نطاق البيوسفير

(١:مكونات حيوية و ٢ : مكونات غير حيوية) حيث تشير الأسهم :

( ) حركة المادة الكيميائية بميكانيكيات طبيعية من المكون الحيوي .

( ) حركة المادة الكيميائية بميكانيكية انتقال حيوية كتتابع الحركة من عائل لأخر أو بواسطته .

( ) يمثل الفقد في المادة الكيميائية بعمليات الانهيار .

( ) يمثل انتقال المادة الكيميائية بين طورين غير عضوين .

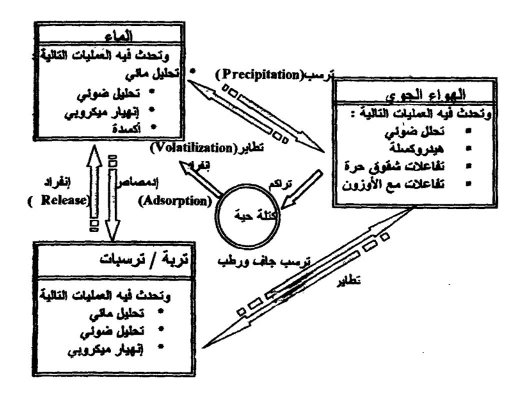
وتتعرض المتبقيات بالغلاف الجوى للأكسدة (Oxidation) أو الأكسدة الضوئية (Photo oxidation) بأشعة الشمس فتنفذ بعض منها أو لحدوث تفاعلات متداخلة وتحول طبيعي (Transformations) ثم تعود بعدها مرة أخرى للتربة سواء بصورتها الأصلية أو المتحولة أو ممثلاتها التي قد تكون أكبر سمية لحدوث تنشيط بها (Intoxication) أو تكون أقل سمية لحدوث عملية تنشيط هدمي بها (Detoxication) .

كما يلاحظ احتواء الغبار الجوى العالق (Suspended Dusts) على كمية عالية منم جزيئات السموم المدمصة أو الممتصة أو المرتبطة بها وتبلغ ٠,٣ جزء في المليون (Part Per Million) وبزيادة مستوى الغبار العالق يزداد مستوى الإدمصاص ويزداد بدور الضرر بالاستنشاق (Inhalation) فرغم ضآلة التركيز إلا أن الكمية من الهواء المستنشقة يوميا تتراوح بين ٢-٣٣ ميكروجرام /فرد/يوم ويتوقف ذلك تبعا لسرعة التنفس من (نوم-راحة-أو مشى أو جرى) وهى تمثل عموما ٢-٥% من الكمية المتناولة يوميا مع الطعام .

ولقد أثبتت البحوث البيئية أن الكمية المأخوذة يوميا من متبقيات مركب ددت ومشابهاته وممكنا ته بالهواء الجوى ٠,٢٢٧ ميكروجرام /كيلوجرام أي ما يعادل جزء في البليون (PPb) /يوم في حين الكمية المأخوذة مع الغذاء كانت٠,٠٨ مللجرام في حين أن أقصى كمية مسموح بأخذها يوميا (Maximum Allowable Concentration :MAC) (هي ١٠ ميكروجرام/ يوم مركب الديلدرين (ألدرين إبيوكسد ) هي (٠,٠٤٦ ، ٠,٠٠٨ ، ٠,١ ) أما بالديلدرين إبيوكسيد (الإندرين ) فكانت (٠,٠١ ، ٠,٠٤ ، صفر ) في حين باللندين ( جاما - سادس كلوريد البنزين ) فكانت (٠,٠٠٢ ، ٠,٠٧ ، صفر ) على نفس الترتيب السابق .

وفى الآونة الأخيرة تقدمت كثيرا دقة وتنوع انتقال جزيئات السموم لدرجة استخدامها في التقييم والقياس المتكامل للمشاكل البيئية المعقدة حيث تمد دراسات انتقال السموم بمعلومات عن مدى انتشارها وانتقالها ومآلها

حيث تلعب دور المفتاح في كثير من عمليات التطوير ونظم الاستخدام وقياس التركيز المعرض له والمستخدم بدورة في تحليل المخاطر الناجمة عنه والتي تحتاج لمعلومات عن الانتقال والتحول الحيوي ( التمثيل ) لها ، لذا فمن الأهمية بمكان دراسة القواعد الأساسية في ديناميكيات النقل وعلاقتها بتطور تقنيات التعريض القادرة على تتبع تركيزها في مكونات النظام البيئي وعليه فوصول مركب كيميائي للبيئة سوف يكون نتيجة انتقال جزيئاته في الهواء وتلامسها أو ترسبها للماء والتربة والترسبات والكتلة الحية شكل رقم (١-٤) .



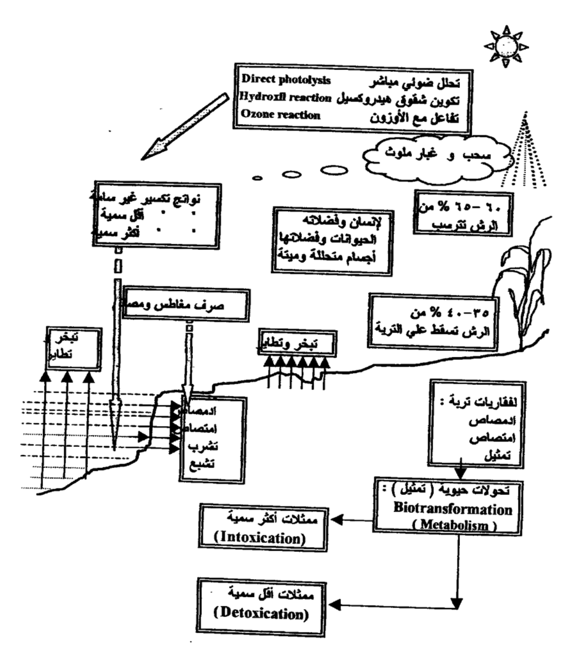

شكل رقم (١-٤):رسم تخطيطي يوضح عمليات انتقال الملوثات الهوائية في مكونات النظام

وكما سبق تتأثر عملية الانتقال كثيرا بالصفات الطبيعية والكيميائية الداخلية لجزيئي المركب والتي تؤثر في الانتقال البين حجري (Intra Compartmental Transport) حيث أن عمليات الانتقال لداخل الحجرات (Inter Compartment) سوف تعزى للتركيز الأصلي في حجرة خاصة في مكونات النظام البيئي ويجب الأخذ في الاعتبار أن هناك العديد من عمليات التحول والتي سوف تعمل تلقائية وفى وقت واحد (Simultaneously) لتحوله من صورة لأخرى أو تؤدى لانهياره ويمكن التعبير عن التركيز الأصلي ( Net concentration ) لجزيئات السم أو الملوث البيئي بالمعادلة التالية :

dt / dc = مجموع Ki (التركيز الأصلي: c) ÷ ١ +( معامل التوزيع التجزيئى:K )

لذا ففهم معامل التوزيع التجزيئى وثوابت معدلات الانتقال تفيد كثيرا في قياس التركيزات المعرضة من المادة السامة في الحجرات الأربعة الرئيسية في البيئة : هواء–ماء -تربة/ترسبات– كائنات حية) شكل رقم (١–٥) .

يعتبر الضغط البخاري (Vapor Pressure) لأي مادة سامة أو أي ملوث كيميائي صفة طبيعية هامة لها أهميتها في تحديد المدى الذي ستنتقل إليه جزئيات المركب السام في الهواء وبالرغم أن بيانات الضغط البخاري بمفردها يمكن أن تمد بمعلومات قيمة عن مقدرة الانتقال (Transport Ability) خلال الهواء إلا أن إدمصاصها بالأسطح المختلفة سوف يغير من الانتقال البخاري فلقد لوحظ أن الفقد البخاري من مركب الاروكلور (Aroclor) يمكن تقديره من أسطح الرمل الفقيرة الإدمصاص في حين تكون قليلة لدرجة يمكن تجاهلها عند ارتباطها بأسطح التربة شديدة الإدمصاص فوجود ذرات الكلور بالجزئيات أيضا يتأثر بفقد البخار حيث يقل الفقد بزيادة عدد ذرات الكلور بالجزئي ( البيفينولات المكلورة ) وتطاير جزئيات هذه السموم وتبخرها بالهواء من الأسطح ( التربة –الترسبات) أو المظهر المائي يؤديا لزيادة تركيزها في الهواء والذي كما سبق يزداد أكثر في وجود الأتربة (Dust) بالهواء ، كذلك وجود الرطوبة بالهواء (Air-Water) والاتزان الهوائي الأرضي (Air Land Equilibra) ( الترسب الجاف والرطب وانتشار الغازات ) كذلك الخلط الأفقي التربوسفير ( من نقطة المصدر بالمركز الهيميسفيرى Hemispheric ) أو ينتشر فيعم نطاق الكرة الأرضية (Global ) والخلط الرأسي بين التربوسفير والأستراتوسفير .




شكل رقم ( ١-٥) : رسم تخطيطي يوضح عمليات انتقال الملوثات الهوائية في مكونات النظام البيئي وعمليات التحول آلتي تحت بكل مكون.

كذلك لا يمكن تجاهل دور حجم الجسيمات وطبيعتـــها (Particle Size & Nature) والمؤدية لإنفراد هذه الكيماويات العضوية كذلك عمليات التحـــولات الحادثة في الغلاف الجوى (Atmosphere) والمعقدة وآلتي يمكن تقسيمها إلى :

**١- عمليات تحليل ضوئي :**

وهذه العمليات لها أهميتها في تتبـــع إنـــهيار العديـــد مـــن الكيماويـــات العضوية طالما أن العديد من الجزيئات لها طاقة ربط تكـــافئ تقريبـــا طاقـــة مستوى الإشعاع الشمسي البحري :٩٥ كيلو كالورى/مول فوتـــون (Sea level solar cut off) ،وتكون أهميتها أكبر بالنسبة لجزيئات الســـموم آلتـــي تمتـــص الأطوال الموجية لأشعة الشمس فعند ارتفاع الإشعاع الكلى المعـــهود (Flux) تكون النتيجة زيادة كمية التحليل الضوئي وتفاعلات الحالـــة المثـــارة كذلـــك تخريب الأوزون بالهيدروكربونات الهالوجينية في الإستراتوسفير .

**٢-تفاعلات الكيماويات السامة مع شكوك الهيدروكسيل والأوزون :**

وهى أهم تفاعلات الانهيار خاصـــــة الكربونـــات الهيدروكســيلية فـــي التربوسفير حيث مصادر شقوق الهيدروكسيل في الغـــلاف الجـــوى الســـفلي (Atmosphere) هي :

$$H_2O + O \longrightarrow 2OH$$

$$NO + H_2O \longrightarrow OH + NO_2$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv \ < 370\ nm} 2OH$$

ولقد تم قياس متوسط تركيز شقوق الهيدروكسيل الشامل والهيمســـفيرى بالهواء المحيط (Ambient) حيث وجد انه يـــتراوح بيـــن ٢,٩-٦,٣ X $١٠^{٥}$ شق حر / سم٣ . وينشط الشق الهيدروكسيلى اكثر مع الكيماويات التي تتمثـل بمعدل آلية من الدرجة الثانيـــة وبالنسبـــة للهيـــدروكربونات فـــإن متوســـط معدل الثابت يكون في حدود $١٠^{٩}$ -$١٠^{١٠}$ م$^{-١}$/ث$^{-١}$ وينخفض إلـــى $١٠^{٥}$ - $١٠^{٨}$ م$^{-١}$/ث للهيدروكربونات المحتوية علـــى ذرات هيدروجيـــن رابطـــة أو روابط زوجية.

ويرجع مصر الأوزون الملوث للغلاف الجوى (Atmosphere) إلى :

$$NO_2 \xrightarrow{hv\ <430nm} NO + O(P)$$

$$O(P) + O_2 + \mu \longrightarrow O_3 + M$$

حيث يشير الرمز (M) إلى جزيء ثالث غير نشـط (Non-reactive third body) فتركيز الأوزون في الغلاف الجوى بالمدن الملوثة ربما يتراوح في حدود ١٠ جزء في المليون بينما يبلغ تركيزه ٢٠ - ٨٠ جزء بالمليون في الهواء النقي .

ويلاحظ أن الألكينات تتفاعل أسرع مع الأوزون عن المركبات العضوية الأخرى حيث يتراوح ثابت المعدل بين ١٠^٢^-١٠^٥^ م^-١^ /ث^-١^ وبناء على تركيز الأنواع المتفاعلة والملائمة لمعدل ثابت الدرجة الثانية بالتفاعلات العضوية الاتوموسفيرية مع الكينيات وهذه التفاعلات في الغالب تحول السموم لمواد غير سامة باستثناء بعض الحالات فنواتج التحول الطبيعي التربوسفيرى تكون أكثر سمية من المركبات الأصلية فعلى سبيل المثال المركبات الهيدروكربونية الاروماتية العديدة النواة (Poly nuclear aromatic compounds) تتحول طبيعيا إلى مواد مطفرة (Mutagenic) بتعرضها للهواء المحيط أو طبخن (Smog) المماثل .

فالهدم الضوئي على سبيل المثال للمثيلين كلوريد المنتشر استخدامه في الصناعة لفترات طويلة (Methylene chloride-Photo decomposition) والذي يكون معدل انفراده كثيرا في منطقة التربوسفير وهنا تكون الحاجة ماسة لبيانات عن ثباته وتحوله ومآله للتمكن من قياس التعرض المتوقع وجوده على الكائنات الحية آلتي تعيش في التربوسفير كمنطقة *أولية في البيئة وتحتاج* لأخذها في الاعتبار عند تقدير ثبات ومآل المركب خاصة وأن له ضغط بخاري عالي ومعدل ذوبان منخفض في الماء :

أ- تحت الظروف الثابتة (Steady state conditions) يقاس تركيزه ومعدل إنفراده الطبيعي ومنها يمكن معرفة معدل الهدم وفترة نصف الحياة حيث تتم

هذه القياسات تحت ظروف حالة ثابتة (معدل دخول هذه الجزئيـــات=معـــدل فقدها).

ب-قياس ثابت المعدل لتفاعله مع أنواع تربوســـفيرية خاصـــة معلومـــة التركيز والمسئولة عن الهدم في التربوسفير فإذا كان متوســـط تركـــيز هـــذا النوع في التربوسفير معروف فان معدل الهدم للمركب يمكن حسابه .

ج - أو بتفاعله تحت ظروف تربوسفيرية مماثلة وقيـــاس معـــدل الفقـــد مباشرة فتركيزه في التربوسفـــير < ٥-٣٥ جزء في التريليون (PPT) ومعدل انفراده ٣,٥ X ١٠$^{١١}$ جرام / سنة$^{-١}$ .

**معدل الفقد (Decomposition Rate)=٠,٦٩٣ ٠,٦٩٣/$t_{0.5}$**
**= كتلة المثلين كلوريد بالتربوسفير/ معدل الانفراد**

إذن $t_{0.5}$ =<٢٠-٥٠ يوم

ونظرا لعدم المعرفة الدقيقة لتركيزه في التربوسفير فهناك أربعة تقـــارير إشارات لقيمته فبعضها لم تتمكن من تتبع تقديره عند حدود خمسة جزء فـــي التريليون وبعضها قدر قيمته بأنها من ٣٠-٣٥ جزء في التريليون .

وعليه فمعدل إنفراده الأصلي هو ٣,٥ X١٠$^{-١١}$ جم/سنة$^{-١}$ وهـــو ثابت لعدة سنوات . والطريقة الثانية لتقدير معـــدل الانـــهيار والمتضمنـــة لشـــق الهيدروكسيل والمسار الرئيسي لتكوينه :

$$NO_2 \xrightarrow{\text{تحليل ضوئي}} NO + O(3P) \xrightarrow[M]{O_2} O_3 \xrightarrow{h\nu<310nm} O_2 + O(D) \xrightarrow{H_2O} 2\dot{O}H$$

تفاعل (Termolecular) مصدرة الوحيد هو التحليل الضوئي $NO_2S$

[الطول الموجي المحال للأوزون ضوئيا ($O_3$Photolysis)]

ذرة أكسجين مثارة

$$CH_2CL_2 + \dot{O}H \xrightarrow{-8^{o}C} \dot{C}HCL_2 + H_2O$$

وهذا التفاعل يتضمن امتصاص ذرة هيدروجين من الميثليـــن كلوريــد ويكون الشق داى كلور ميثيل والماء و يكون ثابت معدل التفاعل عند -٨م X ١٠ -١٤ سم٣ جزيء / ث-١ أما عند قياسها على درجة حرارة الغرفة أعطــت ثلاث قيم كان متوسطها هي صفر .

وبما أن تركيز شق الهيدروكسيل (ȮH) بالتربوسفير = ١٠^٦ سم-٣

وعليه يكون معدل الهدم =

$t_{0.5}$ = 0.693/75 O(K) = ~٤٠ يوم ~٢٣٠ يوم .

ومما سبق يمكن تقدير فترة نصف الحياة للهدم من معـــدل تفــاعل مــن الدرجة الأولى الكاذب ( Pseudo first order reaction) :

$t_{0.5}$ = 0.963 / K (ȮH)

فإذا كانت قيمة ثابت المعدل (K) وتركيز شقوق ألا لكيل بالحالة الثابتة ( معدل الدخول = معدل الفقد ) فان قيمة الثابت تتراوح بيــن ٤٠-٢٣٠ يــوم وهذا الرقم ناتج من الاختلاف السابق والبالغ ± ٢.% لقيمــة K، ± للعــامل الغير محدد ( ٢ أو ٣ ) لتركيز شق الهيدروكسيل .

أما الطريقة الثالثة لتقدير معدل الانهيار بالتربوسفير تحت ظروف جويــة متماثلة ومعرضة لضوء الشمس الخفيف أو لضوء صنـــاعي حيــث يقــاس تركيز المركب كدالة للزمن و الخطأ النسبي الذي يظهر في نتائج التعريــض لضوء الشمس يكون نتيجة التفاوت في ضوء الشمس .

ويمثل الماء الوسط الشاسع والذي يشكل تلوثه مشــكلة خطــيرة للغايــة سواء عن طريق المعاملة المباشرة أو الغير المباشــــرة ( الغــير متعمــدة) كالتطاير والإنحراف والتبخر من التربة ثم إنجرافه بالهواء أو عـــن طريــق تكاثف هذه المتبقيات مع مياه الأمطار وسقوطها مرة أخرى ، حيث أظــهرت نتائج التحليل الدقيق لمتبقيات السموم الثابتة ( كالددت) أنـــها تبلــغ٠,٠٠٠٥ جزء في المليون بالأمطار وتبلغ بمياه الأنهار ( المياه العذبة) ٤x١٠-٦ جــزء

في المليون وتتراوح بالبحيرات بين ١٠–٢٠ x $١٠^{-٦}$ خاصة بالبحيرات المقفلة وآلتي لا تتجدد فيها المياه ويبلغ مستواها بالبحار ٢x $١٠^{-٦}$ بينما تصل إلى ١x$١٠^{-٧}$ جزء في المليون بالمحيطات ، كما ثبت وجود مخلفات منها بالقطب المتجمد الجنوبي والثلوج المتكونة على قمم الجبال العالية .

ومن الثابت وجود اتزان ديناميكي بين كمية المخلفات الموجودة بالغلاف الجوى والموجودة بالمسطحات المائية أسفلها وتحركها واتزانها بين هذين الوسطين يتوقف في المقام الأول على مستوى تركيزاتها النسبية فمن المتوقع حدوث تحرك من الهواء الجوى للماء وليس العكس ويشجع ذلك هبوب الرياح والدوامات الهوائية القريبة من السطح المائي للغلاف الجوى ويرتفع تركيزها في الماء عند حدوث أمطار لتكاثف أبخرة الماء على الغبار الجوى العالق والتي تبلغ تركيزاتها به ٠,٣ جزء في المليون ثم تسقط للماء بوصول هذه المتبقيات للماء تحدث عدة خطوات غاية في التعقيد حيث يصبح قابلا للتوزيع خلال مكوناته ويتأثر بالعوامل والعمليات المؤدية لتحرك وانتقال وتوزيع الماء مع مراعاة ذوبانها والتى تختلف من مركب إلى آخر ومن نوع مياه إلى آخر . ولقد أثبتت الدراسات وجود متبقيات مركب الددت في المياه العذبة ( ٠,٠٠٠١ جزء في المليون ) في حين بلغ تركيزها بمياه البحار( ٠,٠٠٠٠١ جزء في المليون ) ويتضاعف التركيز بالإرتقاء في السلسلة الغذائية حيث يبلغ في نباتات المياه العذبة ٠,٠١ وبالبلانكتون بالبحار ٠,٠٥ وباللافقاريات بكلا نوعى المياه ٠,١ وبالأسماك البحرية ١,٠ وبالأسماك العذبة ٢,٠ جزء في المليون .

وكما سبق لا يستهان بنسبة الجزيئات آلتي وصلت لسطح التربة (من٣٥ – ٤٠ % ) من المعاملة وآلتي تبلغ ١,٠ – ٢,٠ جزء في المليون وتنتشر هذه الكمية من المتبقيات السطحية خاصة بعد هطول المطر أو بعد الري أو حالة ارتفاع الرطوبة وكذلك صفات التربة وهنا تتحرك لأسفل رأسيا (Downward movement) أو أفقيا وللجانبين (Horizontal movement) خاصة بارتفاع الرطوبة أو السعة الحقلية المائية (Hold water capacity : HWC) للتربة مما يشجع على حدوث ظاهرة التشرب (Leaching) للمتبقيات لأسفل أما في حالة هطول المطر أو الري فان ذلك يؤدى لغسيل

المتبقيات (Washing) بالطبقة السطحية وهبوطها لأسفل ، وهكذا تتراكم عـــام بعد عام خاصة وكما سبق عند تكرار مثل هذه المعاملات ، كذلــك لنوعيــة التجهيز (Formulation) للمركب السام تأثيرها فالمستحضرات ( التجــهيزات ) القابلة للذوبان في الماء تتشرب في التربة ، وبدرجة أسرع من مثيلتـــها ذات القابلية المنخفضة للذوبان ويساعد في ذلك المـــواد الإضافيــة أو المســاعدة (Adjuvant Agents) المضافة أثناء التجهيز .

كذلك فلحجم حبيبات جزئيات المركب (Particle size) أثره فكلمـــا قلــت حجم الحبيبات زاد معدل ادمصاصها (Adsorption) على حبيبات التربة ومـــن هنا تزداد الفاعلية البيولوجية للمركب حيث تطول في نفس الوقت فترة ثبـــات وبقاء مخلفاته (Residual effect) و أيضا فزيادة تركيز جزيئات المركب الســـام والواصلة للتربة تزيد من كمية متخلفاته وبالتالي درجة ثباته وهنا تزداد كميــة متخلفات المركبات الثابتة (Stable poisons) عن الســموم الأقــل ثبــات (Less Stable) فتتراوح فترة نصف الحياة ($t_{0.5}$) بها من ٣-١٠ ســنــة في المتوسط تبعـــا للعوامل البيئية ( ماء-تربة-هواء-كتلة حية) والعوامـــل المناخيــة ( حرارة - أشعة شمسية ) ونوعية جزيء المركب السام .

كذلك فالصفات الطبيعية للــتربة تــؤثر على مـــدى ثبــات جزيئاتـــها وأثرها المتبقي (Residual effect) ونشاطها المتبقي (Residual activity) مثل نوعية التربة (Soil type) فالتربة الثقيلة والمحتوى على مادة عضوية (Organic matter) تزداد بها درجة أد مصاص جزيئات المركب الســـام عـــن التربــة الخفيفــة والأخيرة اكثر من التربة الرملية ، كما أن عمليتي التطـــاير والتبخــر تقــل بالأراضي الثقيلة وخاصة الغنية منها بالمواد العضوية عن التربة المتوســطة أو الخفيفة كذلك فلتركيز أيون الهيدروجين (pH) له دورة فهو أحد العوامل المؤثرة لارتباطه بالعديد من العمليات الطبيعية والكيميائية والحيوية مثل ثابت التفكك ( Dissociation constant: Ka ) وتأثيره على معـــدن الطيـــن والســعة أو المقدرة التبادلية للأيونات (Ion exchange capacity) ومعدل انهيارها الميكروبـــي ( Microbial deterioration) ومعدل انهيارها الكيميائي (Chemical deterioration) كذلك فلدرجة الحرارة تربة (Soil temperature) أهميتها في تحديد مدى ثبـــات هذه المتبقيات وسرعة انهيارها الكيميائي وتحللها وتطايرها وانخفاض النســبة

المدمصة منها بالتعرض للحرارة كذلك تؤدى لزيادة عـامل التشـرب لـهذه المتبقيات لأسفل (Leaching) كذلك فلرطوبة التربة ( Soil-moisture ) أثره علـى درجة ثبات مخلفات هذه السموم والتي تزداد في التربة الجافة ( ولكن يـزداد تطايرها أو تبخرها إذا ما كانت جزيئاتها مستعدة لذلك مـن حيـث الضغـط البخاري لها ) وتصبح في صورة حرة منفردة أما في التربة الرطبة فيحتمـل أن يزيد درجة تحللها المائي (Hydrolysis) إذا ما كانت طبيعة جزيئاتـها قابلـة للتحلل المائي خاصة في وسط التربة الذي غالبا ما يكون قلـوي (الأراضـي المستصلحة والطميية البكر) كما تزداد في نفس الوقـت فرصـة التشـرب (Leaching) ، أما محتوى التربة من الكائنات الحية الدقيقـة (Microorganism) ولا فقاريات التربة ( Soil invertebrate ) وآلتي لها علاقة مباشرة مع مسـتوى المادة العضوية بالتربة ( Organic matter ) في الغالب خصوبة التربة تتأثر كثيرا بفعل متبقيات هذه السمو م خاصة تركيزها ، فبعض هذه الكائنات الحية يمكـن تحليلها أو إنهيارها ميكروبيـا (Microbial degradation) وهنـا تتمكـن هـذه الكائنات الحية من استعادة نشاطها مرة أخرى بل وان لبعضها القـدرة بعـد هدم المركب السام من الاسـتفادة مـن محتـواه الكـبريتي أو الفسـفوري واستغلالهما في دورة الكبريت أو الفوسفور بأجسامها وعمومـا يلاحـظ أن الفطريات الأرضية ( Soil fungi ) أكثر حساسية لمتبقيات السموم بصفة عامـة عن بكتيريا التربة . كما أن لدرجة نشاط وحركة هذه الكائنات دورة الحيـوي حتى أن موتها بعد تأثرها بهذه المتبقيات ( نتيجة التسمم ) يؤدى لتغير صفـات هذه التربة لزيادة محتواها من هذه المخلفات الموجـودة بأجسـامها الميتـة المتحللة فتقـوم بكتريـا البسـيدوموناس (*Pseudomonas*) والـبريفي باكتريـا (*Brevibactrium*) والآزوتوموناس (*Azotomonas*) بدور معنوي في التخلص مـن مخلفات ومتبقيات بعض هذه السموم بهدمها حيويا (Bio-detoxification) فيبلـغ معدل هدمها لمتبقيات الباراثيون السلم إلى ٥٠ مللج/لتر/ساعة حيث تسـتفيد من الكربون بمركب الباراثيون كمصدر للكربون والطاقـة فـي مزارعـها الميكروبية كذلك ذرات الكبريت والفوسفور ولم تتأثر هـذه الميكروبـات إلا عند رفع الباراثيون إلى ١٠,٠٠٠ جزء في المليون (١٠جم/لتر ماء) حيـث يقف نشاطها - ولقد أمكن عزل الإنزيمات الهادمة لهذه المركبات ميكروبيـا ( وهو ما سيتم تناوله بالتفصيل بإحدى الأبواب اللاحقة ) كذلك تربية سـلالات مقاومة منها يمكنها أكل أو التغذية على مثل هذه المتبقيات .

وتصل متبقيات السموم الزراعية (Agrotoxicants) وبكميات لا يستهان بها وهو ما يتبقى من المحصول السابق معاملته في التربة بعد عملية الجمع أو الحصاد (Harvesting) فعلى سبيل المثال بعد حصاد محصول مثل القمح أو البرسيم أو الذرة تتبقى بالتربة كعوب لهذه النباتات ( وهى قواعد السيقان و المجموع الجذري المتصل بها) والتي بعد حرثها(قلبها في التربة بغرض زيادة خصوبة التربة من خلال زيادة محتواها العضوي بهذه الكعوب بعد تحللها) فعند تقديرها من خلال حساب عدد هذه الكعوب / فدان ومتوسط ما يحتويه الكعب من متبقيات سامة وجد أنها بلغت ١٠٠ ميكروجرام / فدان / سنة ، كذلك هو ما يحدث عند إجراء عملية التقليم .

كذلك أجريت دراسة وتم فيها تقدير متوسط هذه المتبقيات في الكائنات الحية بالتربة خاصة عقب عمليات قلب التربة ( الحرث) وبفرض احتواء الكائن الحي على ٠,١ جزء في المليون من المتبقيات / كائن وأن بالفدان ( ٤٢٠٠ م٢ ) حوالي ١٠,٥ طن كائنات حية / فدان لكانت كمية هذه المتبقيات حوالي ١٢,٥ جرام / فدان وتزداد خطورتها خاصة مع السموم الثابتة .

# البـــاب الثاني

# الغلاف الجوى والسموم والملوثات البيئية

وغالبا ما يظهر التلوث وبصورة واضحة للهواء الجوى بالمدن والمناطق المحيطة بها لإنتشار وسائل النقل في معظم ساعات اليوم خاصة في وقت الذروة وانتشار المصانع بمداخنها ووسائل التدفئة مما يؤدى في جملته إلى تغير الصفات الطبيعية والكيميائية لكتلة الهواء الجوى بصفة خاصة ولباقي المكونات بالنظام البيئي بصفة عامة كالمسطحات المائية (أنهار وبحار ومحيطات وبحيرات ..) والتربة والكتلة الحية وتزداد درجة التلوث بالمدن المزدحمة الأهلة بالسكان مثل نيويورك ولاس فيجاس و القاهرة وبومباى أو المدن آلتي تكثر بها المؤسسات الصناعية الكبيرة خاصة معامل تكرير البترول والمصانع البتروكيميائية والمحطات الكهربية والمجمعات الصناعية وآلتي تستخدم حتى الآن الفحم كوقود رئيسي حيث يحتوى على ملوثات أخرى بجانب أول وثاني أكسيد الكربون إلى الكبريت والذي يتحول إلى ثاني أو ثالث أكسيد الكبريت .

ويقسم الغلاف الجوى والمحيط بالكرة الأرضية لعدة طبقات :

**١ – طبقة التربوسفير (Troposphere)**

وهى الطبقة السفلية آلتي تعلو سطح الأرض مباشرة وتعيش فيها الكتلة الحية ( Biota ) : الإنسان والحيوان والنبات وتحتوى على الهواء الذي نتنفسه ويبلغ أقصى متوسط لسمكها ١ كيلو متر عند خط الاستواء ويقل تدريجيا بالاتجاه إلى القطبين الشمالي والجنوبي فتصل إلى عشرة كيلو مترات .

وهى طبقة مضطربة خاصة كلما اقتربنا من سطح الأرض ولإرتفاع ٣ كيلو متر ( وهو ما يمثل ٢٠% من كتلة هذه الطبقة وآلتي تمثل ٨٠% من الغلاف الجوى ) ويظهر هذا التقلب في صورة إنخفاض في درجة الحرارة بالارتفاع لأعلى تجاه طبقة التربوز (Tropopaz) حيث تنخفض درجة الحرارة درجة واحدة كلما إرتفعنا ٣٠٠ متر عن سطح البحر كما ينخفض الضغط الجوى وكثافة الهواء وتزداد سرعة الهواء مع أمطار وغيوم .

ويقوم هذا الغلاف بعكس ما تبقى من الأشعة الشمسية الساقطة خلال الطبقات الثلاثة العليا مرة أخرى للفضاء ( حيث تمتص كل طبقة من

الطبقات الثلاثة نسبة منها وتعكس نسبة أخرى ثم تمر النسبة الباقيــة للطبقــة آلتي تليها وهكذا ) .

٢-طبقة الأستراتوسفير ( Stratosphere ) :

وهى الطبقة آلتي تعلو التربوسفير ويصل ارتفاعها حتى ٨٠ كيلو مـــتر وهوائها متخلخل لحد بعيد كما تقل نسبة بخار الماء ( ٣ مللج/لـــتر) وتتمــيز بثبات درجة حرارتها (Isothermal) فتخلو من العواصف وتتميز إلى طبقتين :

٢-١-التروبوبوز (Tropopause) :

وتشكل حوالي ١٥% من كتلة الغلاف الجوى وذات جو صـــاف خـــالي من الغازات لذا تستغلها الطائرات وتصل بها نسبة بخار الماء ٣ مللج/لـــتر وترتفع فيها درجة الحرارة تدريجيا وحتى ٥٠ كيلو متر ثم تنخفض ســـريعا وبقوة في الثلاثين كيلو متر الباقية .

٢-٢-الاوزونوسفير ( Ozonosphere ) :

ويتركز فيها معظم الأوزون الجوى خاصة بين مستوى ٢٠-٤٠ كيلـــو متر خاصة على وجه الخصوص ارتفاع ٢٤ كيلو متر .

ويتكون الأوزون فيها بفعل أشعة الشمس الحارة خلال الغلاف الجـــوى المحتوى على موجات أشعة فوق البنفسجية فتحدث تفاعلات ضوء كيميائيـــة (Photochemical Reactions) لجزيء الأكسجين فيتحول لأكسجين ذرى يرتبـــط بالأكسجين الجزئي ويعطى جزيء الأوزون ( $O_3$ ) .

وتعتبر طبقة الأوزون هي الحاجز الواقي الذي يحد من نفـــاذ الأشـــعة الفـــوق بنفسجية ( كمصفاة) وبعض الأشعة الشمسية وأشعة الأجرام الكونيـــة الأخرى ذات التأثير السيئ الضار على الكائنات الحيـــة وآلتـــي لـــها تـــأثير مسرطن (Carcinogenic) .

ويلاحظ الآن تآكل في طبقة الأوزون خاصـــة فـــوق القـــارة القطبيـــة الجنوبية ( انتراكيكا ) وفوق جبال الألب وأعلى القطب الشمالي حيث بلغـــت نسبة التآكل ٥٠% عام ١٩٧٨ و بلغت الآن ٨٠% حيـــث لوحـــظ ارتبـــاط موجب بين درجة التآكل وزيـــادة تركـــيز مركبـــات الكلوروفلوروكربـــون والمركبات المكلورة وبالتالي نقص في تركيز الأوزون والذي بلغ ٣٣ وحـــدة

عام ١٩٥٧ وبلغ النقص ١٨٠ وحدة عام ١٩٨٥ ، وذلك إذا ما أخذنا في الاعتبار أن الأوزون لا يمكن تخليقه معمليا ليتسنى إطلاقه في الفضاء الخارجي فهو يخلق طبيعيا ( تخليق كوني) حيث يتوازى معدل تخليقه مع معدل هدمه بالأشعة الكونية .

ولو أخذنا في الاعتبار أن ارتفاع وتصاعد هذه المركبات المسببة لتآكل طبقة الأوزون بطيء جدا ويستغرق عشرة سنوات وأن فترة نصف الحياة لمثل هذه المركبات : فلورترای كلوروكربون ، رابع كلوريد الكربون وثلاثي كلوروالايثان وحمض الهيدروفلوريك والهيدروكلوريك سبعون عاما وعليه فلو تم منع الأنشطة الناجمة عنها هذه المواد فلا يمكن إيقاف التآكل إلا بعد سبعون عام ومعظم المركبات السابقة الذكر تخرج مع الانفجارات البركانية حيث يبث من المركبات الثلاثة الأولى حوالي ١١ مليون طن/سنه ويبث من المركبان الأخيران حوالي ٦٦ مليون طن/ سنة .

ويتم التآكل في فترة الليل القطبي البارد الطويل ( ٦ شهور ) في طبقة الاستراتوسفير على النحو التالي :

$$NO, NO_2 \longrightarrow N_2O_5 \xrightarrow{H_2O} 2HNO_3$$

$$ClNO_3 \xrightarrow{H_2O} HNO_3 + HOCl \text{ (هيبوكلوريت)}$$

$$ClNO_3 \longrightarrow HNO_3 + Cl_2$$

وعند بداية الربيع يتحلل الهيبوكلوريت والكلور تحلل ضوء كيماوي وينطلق الكلور الذرى الذي يهاجم الأوزون مع بداية الربيع حيث تقل كميات ثاني أكسيد النيتروجين ( $NO_2$) حيث تتحول لأكسيد النتريك ( $N_2O_2$ ) والذي بدورة يتحول لجزئيات من حمض النتريك :

$$HOCl \xrightarrow{\text{تفاعل ضوء كيميائي}} Cl^- \quad ; \quad CL_2 \longrightarrow CL^- \quad \Big\} + O_3 \longrightarrow Cl_2O_2 + O_2$$

أول أكسيد الكلور

وقد لوحظ أن نسبة أول أكسيد الكلور في الثقب عام ١٩٨٧ عشرة أضعاف المتوقع .

وبإستمرار فصل الربيع وتوافر الأشعة فوق البنفسجية (Ultra Violet Light : UVL) ذات الطاقة الكبيرة يتحلل حمض النتريك ويعطى بدورة ثاني أكسيد النتروجين ( $NO_2$ ) والذي يتفاعل بدوره مع الكلور الذرى وتعطى نترات الكلور $CPNO_3$ وهنا يتوقف التفاعل مع الأوزون :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

وكلما زاد تآكل طبقة الأوزون بنقص تركيزه تزداد كمية الأشعة الكونية خاصة الغير مرئية كالأشعة الفوق بنفسجية والتحت الحمراء آلتي لا تتحملها الكائنات الحية الحيوانية والنباتية والواصلة لسطح القشرة الأرضية مما يؤدى بدورة لخلل في التوازن البيئي وارتفاع نسبة سرطان الجلد والمياه البيضاء بالعيون والعمى ونقص المناعة الطبيعية خاصة بالمناطق الجبلية الشاهقة لاستقبالهم قدر أكبر من الأشعة قبل أن تمتصها الأتربة العالقة بالجو .

**٣-طبقة الأيونوسفير:الأثير (Ionosphere) :**

وهى طبقة ذات ضغط مخلخل ويقرب من الفراغ ويبدأ من ارتفاع ٨٠ كيلو متر وحتى ٣٦٠ كيلو متر وهوائها متأين لبروتونات موجبة الشحنة ونيترونات متعادلة وإليكترونات سالبة نتيجة التفاعلات الضوء كيميائية بفعل الأشعة الفوق البنفسجية وكلما ارتفعنا لأعلى تزداد كثافة أو تركيز الإليكترونات حيث تنعكس عندها الموجات الكهرومغناطيسية اللاسلكية وتتركز .

**٤-طبقة الأكسوسفير (Exosphere layer)**

وتمتد من ارتفاع ٣٦٠ كيلو متر حتى نهاية الغلاف الجوى حيث ينعدم فيها الوزن وترتفع الحرارة بشكل خطير .

**مكونات طبقة التربوسفير ( Troposphere ):**

ومن الأهمية بمكان الأخذ في الاعتبار أن ما يهمنا هنا من الناحية البيولوجية الطبقة السفلية : طبقة التربوسفير والمحتوية على الهواء المتنفس بالكائنات الحية النباتية والحيوانية حيث الهواء النقي بهذه الطبقة كما أن مكوناته الطبيعية بنسبها الطبيعية كما بالجدول التالي رقم(٢-١) عديم اللون والرائحة وثابت التركيب لخضوعه باستمرار للتجديد من خلال الدورات الحيوية المتعددة للنظام البيئي (Ecosystem) والذي يصبح عرضة للتغير في حالة التلوث أو الخلل البيئي :

جدول رقم (٢-١): نسب المكونات الأساسية لملوثات الهواء الجوى طبيعية المصدر أو الناجمة عن الأنشطة البشرية :

| الملوث | % للتلوث من المصادر الطبيعية | % للتلوث من الأنشطة البشرية | المجموع |
|---|---|---|---|
| أول أكسيد الكربون | ٤٠ | ٦٠ | ١٠٠ |
| ثاني أكسيد الكربون | ٨٠ | ٢٠ | ١٠٠ |
| ثاني أكسيد الكبريت | ٣٠ | ٧٠ | ١٠٠ |
| أكسيد النتريك (ثاني أكسيد النيتروجين) | ٩٥ | ٥ | ١٠٠ |
| الامونيا | ٦٠ | ٤٠ | ١٠٠ |
| كبريتيد الهيدروجين | ٥٠ | ٥٠ | ١٠٠ |
| غبار ودخان | ٨٠ | ٢٠ | ١٠٠ |
| % الكلية | ٤٣٥ | ٢٦٥ | ٧٠٠ |

ويتكون الهواء الجوى من أربع غازات تمثل ٩٩,٩٩ % من حجم الهواء الكلى :

أ- الأكسجين (Oxygen : $O_2$) :

وتبلغ نسبته بالهواء الجوى ٢٠,٩٦ % من حجم الهواء أي ما يقرب من ٢٣,١٤ % من وزنه ، وتقدر بحوالي ١٢٠٠ مليون طن .

ويتوقف على وجوده العديد من صور الحياة للكائنات الحية على سطح الكرة الأرضية ويدخل في أغلب التفاعلات بسطح الكرة الأرضية ووجوده في طبقات الجو العليا مع نسبة من غاز الأوزون يعطى اللون الأزرق والذي يكون بمثابة عازل يمتص نسبة كبيرة من الأشعة الفوق بنفسجية المنتشرة خلاله ، فوجود الأوزون بنسب ضئيلة في الهواء المتنفس مفيد للصحة ولكن يظهر ضرره على الصحة بزيادة نسبته ، كما انه قابل للتحول التلقائي لأكسجين وتنفرد منه كمية من الطاقة في صورة حرارة ويبقى الأكسجين حوالي ٣٨٠ سنة دون أن يطرأ علية أي تغير.

ب-النيتروجين (Nitrogen : N) :

تبلغ نسبته ٧٨,٢١ % من حجم الهواء أي ما يقرب من ٧٦,٠٣% من وزن الهواء بالغلاف الجوى ، وترجع فائدته لتخفيف تركيز الأكسجين بالهواء للنسبة الملائمة لنشاط أنسجة الجسم كما يؤدى لانكسار الأشعة الشمسية عند اختراقها لهذه الطبقة كما تتحطم فيه الشهب المنجذبة للأرض وترجع له قوة التيارات الهوائية .

ج-ثاني أكسيد الكربون (Carbon Dioxide: $CO_2$)

وتبلغ نسبته ٠,٠٤ % من حجم الهواء أي ما يوازي ٠,٠٥ % من وزن الغلاف الجوى وتتفاوت هذه النسبة من مكان لأخر حيث تنخفض تدريجيا من المناطق الصناعية للمناطق الأهلة بالسكان والمزدحمة بالمواصلات ثم المناطق الساحلية فالمناطق الزراعية ولهذا تقوم بعض الدول بعمل حزام أخضر (Green band) حول العواصم المزدحمة بالمواصلات والآهلة بالسكان كالقاهرة فيقوم بامتصاص ثاني أكسيد الكربون نهارا أثناء

تنفسها وتعطى بعد تمثيله ضوئيا عملية البناء الضوئي (Photosynthesis ) في وجود الكلوروفيل بالبلاستيدات الخضراء النباتية الأكسجين للجو المحيط .

كما أن ثاني أكسيد الكربون والموجود بالغلاف الجوى سواء آكان طبيعي المصدر وهو ما يمثل ٩٥ % من كميته أي ما يعادل مليار طن سنويا أو الناتج من الأنشطة البشرية وهو ما يمثل ٥% بحفظ الإشعاعات الحرارية الأرضية والمشعة من سطح الكرة الأرضية فترتفع درجة حرارتها ففي القاهرة حوالي مليون سيارة (١٩٩٢) تستهلك نحو ١٩٢٥٠ مليون طن وقود وتنتج ما يقرب من ١٥٤,٠٠٠ طن نواتج اختراق مثل أول أكسيد الكربون أول وثاني أكسيد النتريك وأكسيد النيتروجين والآكاسيد الكبريتية مثل ثاني وثالث أكسيد الكبريت ( والذي لا يتعدى ٠,٠٠٠١ % من ثاني أكسيد الكبريت أي حوالي جزء في المليون ) ، جدول رقم (٢-٢).

كما يحتوى الهواء الجوى على نسب ضئيلة جدا من أول أكسيد الكربون وبعض الغازات الخاملة مثل النيون (Neon : Ne) والكرتينون(Krypton: Kr) والأرجون (Argon : Ar) والذي تبلغ نسبته ٠,٧٩% أي ما يعادل ٠,٧٧% من وزن الهواء كذلك يحتوى على غاز الهيدروجين والهليوم كما يحتوى على نسبة ضئيلة من بخار الماء (١% بالمناخ الجاف وترتفع إلى٤% بالمناخ الرطب ) كما يحتوى على نسبة من الهيدروكربونات تبلغ ٥٣ مليون طن .

<u>جدول رقم (٢-٢)</u> :مكونات الغلاف الجوى عند المستوى الأرضي :

| المركب | تركيزه(ميكروجرام/م$^{٣}$) | فترة بقاءه (بالسنة) |
|---|---|---|
| الأرجون | ١,٦ x $١٠^{-٧}$ | - |
| الهليوم | ٩٢٠ | ٢٠٠٠,٠ |
| بخار الماء | ٣٠٠٠ x $١٠^{٤}$ | ٠,٠٣ |
| ثاني أكسيد الكربون | ٤-٨ x $١٠^{٥}$ | ٤,٠ |
| الميثان | ٨,٥-١١ x $١٠^{٢}$ | ١٠٠ |
| أكسيد النتروجين | ٥-١٢ x $١٠^{٢}$ | ٤,٠ |
| أول أكسيد الكربون | ١-٢٠ | ٠,٣ |
| ثاني أكسيد الكبريت | ٠-٥٠ | ٠,٠١٥ |
| كبريت الهيدروجين | ٣-٣٠ | ٠.١ |

ووجود المكونات الغازية السابقة بنسبتها الطبيعية ، جدول رقــم (٢-٣) السابقة تحفظ الهواء الجوى فـــي درجـــة حـــرارة مناســبة ( ١٥ -٢٢°م ) وبمتوسط سنوى ١٥-١٨° م وهى أقل من درجة حرارة الجسم حتى يمكـــن للجسم التخلص من درجة حرارته الزائدة بالإشعاع للهواء المحيط بالجســم أو النقل خاصة مع الهواء المتحرك الديناميكي المتجدد حيث يلزم للفـــرد يوميـــا ١٤٤٠ م٣ ( أي بمعدل ٦٠م٣ / ساعة x ٢٤ ساعة ورطوبة لا تزيد عن ٨٠ % خاصة بأماكن العمل ) .

جدول رقم (٢-١) : النسب الطبيعية لمكونات الهواء الجوى الجاف بالقرب من مستوى البحر :

| المكون | جــزء فـــي المليونPPM | % بالحجم | الوزن الكلى (مليون طن ) |
|---|---|---|---|
| الأكسجين ($O_2$) | ٢٠٩٤٠٠ | ٢٠,٩٥ | ١٢٩٠٠٠٠٠٠٠٠ |
| أول أكسيد الكربون($CO$) | ٠,١ | ٠,٠٠٠٠١ | ٥٤٠ |
| ثاني أكسيد الكربون($CO_2$) | ٣١٨ | ٠,٠٣١٨ | ٢٧٠٠٠٠٠ |
| الأوزون ($O_3$) | ٠,٢ | ٠,٠٠٠٠٠٢ | ١٩٠ |
| النيتروجين($N_2$) | ٧٨٠٩٠٠ | ٧٨,٠٩ | ٤٢٢٠٠٠٠٠٠٠ |
| أكسيد النتروز($N_2O$) | ٠,٢٥ | ٠,٠٠٠٠٢٥ | ١٧٠٠ |
| ثاني أكسيد النتروجين($NO_2$) | ٠,٠٠١ | ٠,٠٠٠٠٠٠١ | ٩ |
| أكسيد النتريك($NO$) | ٠,٠٠٠٦ | ٠,٠٠٠٠٠٠٠٦ | ٣ |
| أمونيا ($NH_3$) | ٠,٠١ | ٠,٠٠٠٠٠١ | ٢١ |
| ثاني أكسيد الكبريت($SO_2$) | ٠,٠٠٠٢ | ٠,٠٠٠٠٠٠٠٢ | ٢ |
| كبريتيد الهيدروجين($H_2S$) | | ٠,٠٠٠٠٠٠٢ | ١ |
| أرجون ($Ar$) | ٩٣٠٠ | ٠,٩٣ | ٧٢٠٠٠٠٠٠ |
| نيون($Ne$) | ١٨ | ٠,٠٠١٨ | ٧٠٠٠٠ |
| هليوم($He$) | ٥,٢ | ٠,٠٠٠٥٢ | ٤٠٠٠ |
| كربتون($Kr$) | ١ | ٠,٠٠٠١ | ١٦٢٠٠ |
| زينون($Xe$) | ٠,٠٨ | ٠,٠٠٠٠٠٨ | ٢٠٠٠ |
| ميثان($CH_4$) | ١,٥ | ٠,٠٠٠١٥ | ٤٦٠٠ |
| هيدروجين ($H_2$) | ٠,٥ | ٠,٠٠٠٠٥ | |

ويحدث تلوث هواء الغلاف الجوى عند حدوث خلل في نسب تواجد مكوناته سواء أكان الخلل نتيجة عوامل طبيعية مثل المسطحات المائية الراكدة والمغلقة والعواصف الترابية والرملية والمحملة بالدخان والجسيمات والغازات والأكاسيد الناجمة عن اشتعال الحرائق بالغابات طبيعيا والزيوت الطبيعية المتطايرة وحبوب اللقاح والغازات البركانية بأماكن البراكين الثائرة أو نتيجة الأنشطة البشرية خاصة بالمناطق الصناعية أو الأهلة بالسكان والمزدحمة بالمواصلات وأماكن حرق القمامة المفتوحة ، جدول رقم (٢-٤) وتكون نتيجة ارتفاع نسبة هذه الملوثات في النهاية ارتفاع درجة حرارة الجو في صورة موجات حرارية وبشكل كوانتم تسير بخطوط مستقيمة طالما درجة حرارتها أعلى من الصفر المطلق(-٢٧٣) حيث يتوقف أطوالها الموجية على موجات الأشعة الصادرة عن حرارة الأجسام المشعة .

جدول رقم (٢-٤) : الغازات الملوثة للهواء ونسبها لمصادرها المختلفة

| المصدر | CO | NO2 | SO2 | هيدرو كربونات | جسيمات |
|---|---|---|---|---|---|
| المصادر الصناعية | ٩,٦ | ١ | ٢٢ | ١٤,٤ | ٢٦,٥ |
| حرق نفايات صلبة | ٧,٨ | ٢,٩ | ٠,٣ | ٥,٠ | ٣,٩ |
| حرق نفايات زراعية | ٨,٤ | ١,٥ | قليل جدا | ٥,٣ | ٨,٤ |
| حرق نفايات غابات | ٧,٢ | ٥,٨ | قليل جدا | ٦,٩ | ٢٥,٧ |
| حرق نفايات فحم | ١,٢ | ١,٠ | ١,٨ | ٠,٦ | ١,٤ |
| حرق نفايات مباني | ٠,٢ | قليل جدا | قليل جدا | ٠,٣ | ٠,٤ |
| احتراق الفحم | ٠,٨ | ١٩,٤ | ٦٠,٥ | ٠,٦ | ٢٩ |
| احتراق الوقود السائل | ٠,١ | ٤,٨ | ١٣ | ٠,٣ | ١,٠ |
| احتراق الوقود ألغازي | قليل جدا | ٢٣,٣ | قليل جدا | قليل جدا | ٠,٧ |
| احتراق الخشب | ١,٠ | ١ | قليل جدا | ١,٣ | ٠,٧ |
| من وسائل النقل (بنزين ) | ٥٩ | ٣٢ | ٠,٦ | ٤٧,٥ | ١,٨ |
| من وسائل النقل ( ديزل) | ٠,٢ | ٢,٩ | ٠,٣ | ١,٣ | ١,٠ |
| من وسائل النقل (قاطرات) | ٠,١ | ١,٩ | ٠,٣ | ٠,٩ | ٠,٧ |
| من وسائل النقل (سفن) | ٠,٣ | ١,٠ | ٠,٩ | ٠,٣ | ٠,٤ |
| من وسائل النقل (طائرات) | ٢,٤ | قليل جدا | قليل جدا | ٠,٩ | قليل جدا |
| من وسائل النقل المتنوعة | ١١,٨ | ١,٥ | ٠,٣ | ١,٠ | ٠,٤ |

# البـــــاب الثالث

# الهواء الجوى وملوثات الهواء الغازية

## تلوث الهواء الجوي بالملوثات الغازية ( Air gas pollutants ) :

تمثل ملوثات الهواء الغازية حوالي ٨٨-٩٠% من الملوثـــات الهوائيــة (أول أكسيد الكربون ٥٢% وأول أكسيد الكـبريت ١٨% والـهيدروكربونات ١٢% وأكاسيد نيتروجينية ٦%) حيث تمثل النسبة الباقية ١٠-١٢% الغيــوم ( Mist) وهى جزئيات سائلة أو صلبة بصورة حبيبات دقيقة جدا ومبعثرة فــي الهواء الجوى . وهى ملوثات غازية للــهواء علـى درجــة حــرارة ٢٥ °م وضغط ٧٦٠ مللم زئبق أما الأبخرة ( Fumes ) فهي غازات ناتجة عن تبخــير السوائل أو المواد الصلبة المتسامية والتى تعود لحالتها بعد تعرضها للحــرارة والضغط .

### ١ - أول أكسيد الكربون ( Carbon Monoxide : CO ) :

من اكثر ملوثات الهواء الجوى شيوعا وأكثرها خطــورة وذلــك عنـد تساوى تركيزات وفترات التعرض له ، لذا غالبا ما يؤخــذ كمعيــار لقيــاس خطورة باقي الملوثات الرئيسية .

وأول أكسيد الكربون غاز عديم اللون والطعم والرائحة وكثافتــه أخــف من الهواء (٦,٩٦٥ ) ويذوب بقلة في الماء ويشتعل ( ولكنه لا يساعد علــى الاشتعال ) بلهب أزرق ويمكن للأنسان تحمل وجوده بتركـــيز يصـــل إلـــى ٥٦٠٠ ميكروجرام/م٣ هواء ولآخذه كمعيارلباقى الملوثات يعطـــى معــامل تأثيره القيمة : ١ وينسب لها باقي تركيز الغازات فعلى سبيل المثــال عندمــا توجد الأكاسيد النتروجينية بتركيز قدر ٢٥٠ ميكروجرام /م٣ فان :

معامل تأثيرها = تركيزه في الجو المحيط / مستوى الاحتمال (ميكروجرام/م٣)
= ٥٦٠٠ / ٢٥٠ = ٢٢,٤

بمعنى أن وجود الأكاسيد النيتروجينية بالهواء بتركيز ٢٥٠ ميكروجــرام /م٣ يعنى أن معامل تأثيرها أو خطورتها يبلغ ٢٢ ضعف تأثير أول أكســـيد

الكربون ،جدول رقم (٣-١) وعليه لا يعتبر أي ملوث ضار طالما لم تتعدى درجة خطورته ( تأثيره ) قيمة الواحد الصحيح.

جدول رقم(٣-١) : معامل التأثير ( الخطورة) للملوثات الرئيسية

| الملوث | مستوى الاحتمال (ميكروجرام/م٣) | معامل التأثير | قيمة المطروح بالطن/سنة | الوزن المؤثر (الوزن×معامل التأثير) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| أول أكسيد الكربون | ٥٦٠٠ | ١,٠ | ١٤٧,٢ | ١٤٧,٢ |
| أكاسيد الكبريت | ٣٦٥ | ١٥,٣ | ٣٣,٩ | ٥١٠,٧ |
| أكاسيد النيتروجين | ٢٥٠ | ٢٢,٤ | ٢٢,٧ | ٥٠٨,٥ |
| هيدروكربونات | ٤٥ | ١٢٥,٠ | ٣٤,٧ | ٤٣٣٣,٥ |
| رقائق( جسيمات) | ٢٦٠ | ٢١,٥ | ٢٥,٤ | ٥٤٦,١ |

ينتج أول أكسيد الكربون من العمليات التالية :

أ- الاحتراق الغير كامل للوقـود العضـوي سـواء أكـان بنزين أو ديزل أو غاز طبيعي أو فحم ، كذلك الاحتراق الغير كامل للكربون ومركباته .

ب-تفكك نواتج الاحتراق ( Dissociation) لعناصرها تحت تأثير درجـات الحرارة العالية ، كتفكك ثاني أكسيد الكربون في وجود درجات الحـرارة المرتفعة إلى أكسيد الكربون :

$$CO_2 \xrightleftharpoons{\text{حرارة عالية}} CO + O$$

ج- أكسدة الكربون في وجود الأكسجين الجوي وهنـا يختلـف نـاتج التفاعل تبعا لنسبة الأكسجين الجوي الداخلة في التفاعل :

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$

$$2C + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

حيث يتم التفاعل الأول أسرع عشرة مرات عن التفاعل الثـــاني وعليـــه يعتبر أول أكسيد الكربون هو المركب الوسطى لكل تفاعلات الاحتراق حتـــى مع كفاية كمية الأكسجين بالوسط.

د- تفاعل ثاني أكسيد الكربون مع الكربون في درجات الحرارة العاليـــة يعطى أول أكسيد الكربون كما ينتج من اختزال ثاني أكسيد الكربـــون ســـواء في درجة الحرارة العالية أو عوامل أخرى .

هـ -يوجد أول أكسيد الكربون مع ثاني أكسيد الكربون الناتج منـــه فـــي حالة توازن في درجات الحرارة العالية .

وعند التبريد الفجائي تصبح السيادة لأول أكسيد الكربون نتيجة احتياجـــه لمدة طويلة لاعادة استقرار الاتزان من جديد في الحرارة المنخفضة في حيـــن يتحول ثاني أكسيد الكربون في طبقات الجو العليا اكثر مـــن ١٠٠ كيلومـــتر ارتفاع إلى أول أكسيد الكربون والأكسجين الذري لتعرضـــه للأشـــعة فـــوق البنفسجية وبداخل أول أكسيد الكربون في العديد من التفاعلات فـــي الغـــلاف الجوي كتفاعله مع الأكسجين الجزئي خاصة في طبقات الجو المنخفضة :

$$2CO + O_2 \Longleftrightarrow 2CO_2$$

$$CO + O_2 \Longleftrightarrow CO_2 + O$$ (يحتاج لطاقة تنشيط ٥١ كيلو كالورى /مول)

كذلك يتفاعل مع الماء ويحتاج التفاعل لطاقـــة تنشـــيط تبلـــغ ٥٦ كيلـــو كالورى /مول :

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow CO_2 + H_2$$

كذلك يتفاعل أول أكسيد الكربون مـــع الأوزون ويعطـــى ثـــاني أكســـيد الكربون والأكسجين ويحتاج هذا التفاعل إلى ٢٠ كيلو كالورى/ مول :

$$CO + O_3 \Longleftrightarrow CO_2 + O_2$$

ويتفاعل مع فوق أكسيد الأيدروجين وينتج ثاني أكسيد الكربون وأكسيد النتروجين ولهذا التفاعل أهميته فيؤدي إلى تكوين ما يقرب من ١٠$^{-٩}$ -١٠$^{-٨}$ جزء في المليون من ثاني أكسيد الكربون المنتشر في الجو :

$$CO + H_2O_2\,(OHOH) \Longleftrightarrow CO_2 + O_2$$

أما تفاعله مع ثاني أكسيد النتروجين فيعطي ثاني أكسيد الكربون وأكسيد النتروجين ويحتاج هذا التفاعل إلى ٢٨ كيلو كالورى/مول :

$$CO + NO_2 \Longleftrightarrow CO_2 + NO$$

ويجب الأخذ في الاعتبار بان تركيزه في الهواء الجوى لا يعتمد فقط على معدل إنتاجه ولكن أيضا على معدل إزالته وآلتي تحدث فقط في التربة حيث يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون . فتركيزه يكاد يكون ثابت رغم ما يطرح منه سنويا من كميات هائلة من المصادر الطبيعية والصناعية حيث يتجدد تركيزه بعمليتين :

أ- امتصاص كميات كبيرة منه بالتربة بفعل العمليات البيولوجية حيث تمتصه أنواع عديدة من فطريات التربة .

ب- تحوله إلى ثاني أكسيد الكربون بفعل أشعة الشمس وتزيل هذه العملية نسبة لا تتعدى ٠,١ % /ساعة شمس .

وتكمن خطورته البيولوجية(السمية) لإتحاده مع هيموجلوبين الدم (Blood hemoglobin : Hb) الحامل أصلا للأكسجين أي في صورة أكسى هيموجلوبين (Oxy Hemoglobin : $O_2$Hb) مكونا كربوكسي هيموجلوبين (Carboxy Hemoglobin : CO Hb) نتيجة اتحاد الهيموجلوبين مع ثاني أكسيد الكربون وهنا لا يتمكن الأكسجين الجوى من الاتحاد مع الهيموجلوبين فيمنع بالتالي تأكسد الدم فتنخفض مقدرته على التبادل الغازي ( التنفس ) : ( Gas Exchange )

للهيموجلوبين أثناء عملية التبادل الغازي خاصــــة وان ميــل الـــهيموجلوبين للاتحاد مع أول أكسيد الكربون تعــادل ٢١٠ ضعــف ميلــه للاتحــاد مــع الأكسجين حيث يتم حساب نسبة جزئيات الهيموجلوبين الحاملة لــه ويمكـــن حساب احتياجات الإنسان عند تركيز الاتزان للكربوكسي هيموجلوبين بـــالدم خلال التعرض المستمر للهواء المحيط الملوث بتركيز أقل من ١٠٠ جزء في المليون ويمكن تقديرها من المعادلة :

**نسبة الكربوكسى هيموجلوبين بالدم ( CO Hb ) =**
**٠,١٦ X (تركيز أول أكسيد الكربون بالهواء الجوي بالجزء في المليـــون**
**+ ٠,٠٥( النسبة الطبيعية له والمتحدة مع هيموجلوبين بالدم )**

أي أن تركيزه بالدم يرتبط مباشرة بكمية أول أكسيد الكربون بالهواء.

كذلك يتحد أول أكسيد الكربون مع ذرات الحديد اللازمة لعمل كثير مـــن الإنزيمات المعاونة كو إنزيم (Co-enzymes) الداخلـــة فـــي عمليـــة التنفـــس فتثبطها .

والحد المسموح بتواجده في الهواء (Max. Allowable Concentration $MAC_{WZ}$) هو ٩ جزء في المليون بينما الحد المسموح بتواجده للتعرض مــــرة واحـــدة (Single Exposure)/ سنة هو ٣٥ جزء في المليون / ساعة أو جزء في المليون / ٨ ساعة وعند بلوغ مستواه بالهواء الجوي إلى ٥٣ جزء في المليون يـؤدى لمستويات من درجات التسمم :

**التسمم الحاد بأول أكسيد الكربون ( Acute Poisoning ) :**

يكون في صورة صداع : (Headache) وضعف فـــي السـمع والبصــر وإرتخاء العضلات ثم يقع الفرد مغمى عليه قبل طلب النجـــدة مــع ســرعة ضربات القلب واضطراب في الجهاز العصبي لبلوغ مســـتوى الكربوكســي هيموجلوبين بالدم إلى ٥٠% وفي هذه الحالـــة يكـــون تركـيز أول أكســيد الكربون في الهواء الجوي المستنشق حوالي ٣٠ جزء فى المليون . كمـــا أن امتصاص أنسجة الجسم للغاز بدلا من الأكسجين يؤدي لحرمان الكائن الحـــي

من حوالي ٢٠% من الأكسجين اللازم فتظهر حـالات الـدوار والصـداع والإغماء كما أن استمرار التعرض له يؤدي لتلف الخلايا العصبية بالمخ ممـا يصاحبه اضطرابات نفسية وحركية وانخفاض ذهني وتصـل فـي النهايـة لمرحلة الشلل الرعاش .

ويتم تقدير غاز أول أكسيد الكربون بالهواء الجوي بعد إلتقاطه بمصيـدة حيث يمر الهواء الجوي على محلول ملح الفضة القلوي المخلوط مع بـارا- سلفا أمينوبنزويك - (P-sulfamino Benzoic) فيعطي محلول غروي بنى تقـاس درجة شدته الضوئية على طول موجي ٤٠٠ نـانوميتر . وتقـدر منظمـة الصحـة العالميـة( WHO ) ومنظمة الأغذية والزراعـة ( FAO ) بالأشـعة التحت حمراء الغير مشتقة ( Non Dispersive Infra Red) حيث أن وجـوده فـي محلول خامس أكسيد اليود وحمض الكبريتيك يؤدي لاختزال الأكسيد وانفـراد اليود :

$$I_2O_5 + CO \xrightarrow{H_2SO_4} I_2 + CO_2$$

والجدول التالي رقم (٣-٢) يبين نسب أول أكسيد الكربون وبعض الملوثـات الأخرى للهواء الجوي من مصادر التلوث المختلفة ومنه يتضـح أن تركـيز أول أكسيد الكربون ( ثلثي الكمية ) ونصف كمية الهيدروكربونات وأكاسـيد النيتروز يرجع مصدرها لعوادم الألات ووسائل النقل خاصة التـي تسـتخدم البنزين كوقود وذلك بجانب مركبات الرصاص في صورة رابـع ايثيـل أو ميثيل الرصاص المضافة أثناء التكرير لتحسين صفات الاحتراق لرفع رقـم الأوكتان كذلك يتفاوت تركيز أول أكسيد الكربون تبعا لنوعية المحرك:

- بنزين
- أو ديزل

فمحركات الديزل أقل إنتاجا وتلوثا للهواء الجوي عن محركات البـنزين بها نسبة مرتفعة من أكاسيد الكبريت ولكن عندما تكون حمولة محرك الديـزل كاملة ومكتسب لسرعته المنتظمة تقل نسبة تركيز هذه الآكاسيد لذا فمحركـات الديزل اقل خطرا من حيث التلوث البيئي عن مثيلتها والمماثلة لها في القـوة من محركات البنزين :

جدول رقم (٣-١): تفاوت نسب ملوثات الهواء المئوية تبعا لنوعية المحرك

| بيـــان | نوع المحرك | |
|---|---|---|
| | بنزين | ديزل |
| أول أكسيد الكربون | ٠,٨٠ | ٠,١٢ |
| أكاسيد النتروجين | ٠,٢٥ | ٠,٠٨ |
| أكاسيد الكبريت | ٠,٠١٦ | ٠,٠٣٦ |
| الرصاص | ٠,٠١ | – |
| الهيدروكربونات | ٠,٣٩ | ٠,٢٤ |
| ألدهيدات | ٠,٠١ | ٠,٠٣ |
| % الكلية | ٩٧,١ | ٢,٩ |

يلاحظ أيضا تفاوت نسب باقي الملوثات للهواء الجـــوي الناجمـــة عـــن محركي البنزين والديزل تبعا لسرعة المحرك (عدد اللفات / دقيقة ) وانتظـــام هذه السرعة خاصة أول أكسيد الكربون والهيدروكربونات حيث تزداد نســـبة تركيز أول أكسيد الكربون عند انخفاض سرعة المحرك كما تزداد معها فـــي نفس الوقت أكاسيد النتروجين والرصاص خاصة مع ارتفاع درجـــة حـــرارة المحرك .

تزداد خطورة التلوث الناجم عن محركات البنزين عندما يكون المحـــرك غير مضبوط من حيث نسبـــة خلـــط الوقود ( البنزين ) إلـــى الـــهواء فـــي الكربوراتير عن النسبـــة المفروضة ١: ١٤,٥ على الترتيب و التـــي ينتـــج عنها احتراق كامل و تكون نتيجة الاحتراق ثاني أكسيد الكربـــون و المـــاء . في حين ترتفع نسبة أول وثاني أكسيد الكربون وأكاسيد الكبريت والنيـتروجين والبرافينات والألداهيدات و البوليمرات والرصاص والجســيمات كالـــهباب : سناج ( Soot ) ويصعد مع الهواء الساخن وتتداخل مـــع سلســلة التفـــاعلات الضوء كيميائية وتنتج مركبات ثانوية أشد خطـــورة بفعـــل الأشـــعة فـــوق البنفسجية .

فعندما تكون نسبة البنزين للهواء ١ : ١٤,٥ : يحدث احتراق كامل وينتج ثاني أكسيد الكربون وماء وأكسيد نيتروجين (NO) وأكاسيد كبريتية ($SO_2$ , SO) وهي العيب الوحيد في هذه الحالة .

وعندما تكون نسبة البنزين للهواء > ١: ١٤,٥: يحدث احتراق غير كامل وينتج ثاني أكسيد الكربون وماء وأكسيد نيتروجين (NO) وأول أكسيد الكربون .

وعندما تكون نسبة البنزين للهواء <١: ١٤,٥ : يحدث احتراق غير كامل وينتج ثاني أكسيد الكربون وماء وأكسيد نيتروجين (NO) وأول أكسيد الكبريت و الأكسجين .

ويمكن تقسيم أو تمييز غازات العادم السابقة لثلاث درجات من حيث درجة ذوبانها :

أ-غازات بطيئة الذوبان : يظهر تأثيرها بعد عدة ساعات من التعرض في صورة ارتشاح رئوي حاد يسبب الاختناق فيزرق الجلد . ومن أمثلة هذه الغازات فوق أكسيد النتروجين والفوسفين .

ب-غازات متوسطة الذوبان : يظهر تأثيرها على المسالك التنفسية مسببة اختناق حاد قد يؤدي لارتشاح رئوي . ومن أمثلتها غاز ثاني أكسيد الكبريت و الكلور .

ج-غازات سريعة الذوبان : يظهر تأثيرها على المسالك التنفسية العليا والقصبة الهوائية مثل غاز الأمونيا .

وللسيطرة على الملوثات الناتجة مع عوادم السيارات كمصدر رئيسي (Main source of Anthropogenic) خاصة المستخدمة للجازولين كوقود والتي تحوي على غازات هيدروكربونية وأول أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين وتزداد تركيزها عند السرعات المنخفضة الأقل من ٤٠ كم /س حيث يبلغ

تركيز أول أكسيد الكربون ٣٠,٠٠٠ جزء في المليون والآكاسيد النتروجينية ٨٥٠ جزء في المليون والهيدروكربونات ١٤٠٠ جزء في المليون .

وهنا يتم إجراء تعديلات بالموتور لمنع تسرب الوقود ورجوع أبخرته مرة أخرى للحرق وتصفية العادم والتي تحول أول أكسيد الكربون لثاني أكسيد الكربون ( Exhaust system reactors) وضبط وصيانة الموتور للمحافظة على النسبة ١ : ١٤,٥ والسيطرة على إعادة غازات الكرنك ( Crank gas) للكربوراتير لتحرق أو تكثف أبخرتها وتجمع بالخزان .

كما أن ضبط نسبة البنزين تقلل نسبة المنبعث من الهيدروكربونات وأول أكسيد الكربون وتزيد الاكاسيد النيتروجينية لزيادة معدل أداء الموتور فيتحد النتروجين مع الأكسجين في الحرارة العالية أو عند تصميم الموتور بحيث يقل ضغط الحرق فيه كما تقل نسبة الهيدروكربونات والاكاسيد النتروجينية ومعالجة العادم بإضافة وحدة معالجة تعتمد على أكسدة الغازات الملوثة باستخدام عامل مساعد أو من خلال معاملات حرارية (فرن بمحرقة لحرقة مرة أخرى أو امرار العادم على حشوة معدنية كالألومنيوم المحتوي على البلاتين حيث تتأكسد الهيدروكربونات وأول أكسيد الكربون في ظروف حرارية متوسطة (٥٠٠° م ) فتنخفض الاكاسيد النتروجينية لاحتراقها أول بأول ثم أكسدة الهيدروكربونات وأول أكسيد الكربون .

وقد تعاد نسبة تبلغ ٢٥% من غازات الاحتراق (Manifold) مما يؤدي لحفظ حرارة الموتور لكنها تؤثر على سرعة خلط الوقود فتقلل من الاكاسيد النتروجينية فقط .

أما بالنسبة لدخان المصانع فيمكن التغلب على مشاكلها بزيادة نسبة الهواء الجوي بالغازات المنبعثة بها قبل نهاية المدخنة خاصة إذا ما تم ذلك بمداخن عالية وسرعة كبيرة .

## ٢-ثاني أكسيد الكربون Carbon Dioxide : $CO_2$

ينتج ثاني أكسيد الكربون من احتراق المواد العضوية والفحم في الصناعة حيث يتفاعل بخار الماء مع المواد الهيدروكربونية العضوية أو ينتج من تنفس الكائنات الحية أو من تحللها عقب موتها كذلك من تخمر المواد السكرية طبيعيا أو كيميائيا أو من عوادم السيارات حيث تختلف كميته ونسبته تبعا لسعة المحرك ( عدد السلندرات ) ، جدول رقم (٣-٢) .

جدول رقم (٣-٢) : تفاوت نسبة ثاني أكسيد الكربون الناتج من عادم السيارات من حيث سعتها اللترية :

| سعة السلندرات اللترية(CC) | ثاني أكسيد الكربون | أكاسيد النتروجين | الهيدرو كربونات |
|---|---|---|---|
| سعة لتريه أقل من ١٤٠٠ ملل بنزين | ٤٥ | ٦,٠ | ١٦,٠ |
| سعة لترية أكبر من١٤٠٠ وحتى٢٠٠٠ ملل بنزين | ٣٠ | - | ٨,٠ |
| سعة لترية اكبر من ٢٠٠٠ملل بنزين | ٢٥ | ٣,٥ | ٦,٢ |

وهو مركب مهم في دورة الكربون الأرضية والتي يتم فيها تبادل الكربون بين اليابسة والمحيطات والهواء الجوي ، فحوالي ٤٥٠ مليار طن ( ٤٥٠ جيجا طن ) منه مخزن بالنباتات وحوالي ٧٥٠ مخزن بالهواء و٥٨٠ بالمحيطات بالطبقة السفلية تبلغ ٣٠,٠٠٠ جيجا طن بالمحيطات ( بالطبقة السفلى والعمق ) حيث يتم كل سنة تبادل ٥٠٠ طن جيجا من الكربون بين الهواء واليابسة وزيادة الأنشطة البشرية خاصة مع زيادة استهلاك الوقود يؤدي لإنبعاث ٦جيجا طن / سنة للهواء الجوي حيث ارتفع تركيز ثاني أكسيد الكربون في الجو من ٢٨٠ إلى ٣٥٠ جزء في المليون عام١٩٨٩ ويلاحظ أن قطع الغابات واستخدامها كوقود يزيد من نسبة ثاني أكسيد

الكربون علاوة على ما كانت تمتصه الأشجار من ثاني أكسيد الكربون قبـــل قطعا أي الضرر يكون مضاعفا .

ويعتقد أن الزيادة في درجة الحرارة الكونية تؤدى لانطلاق كميات زائــدة من الميثان المحجوز حاليا في القطب الشمالي مما يزيد وجوده فـــي الــهواء الجوي كإحدى الغازات المسببة لما يعرف بالصوبـــة أو ارتفــاع الحـــرارة الرهيب ( Green House) لذا يبحث العلماء الآن إيجاد أنواع من الوقـــود تنتـج كميات اقل من غاز ثاني أكسيد الكربون والحد مــــن اســـتخدام الكربونـــات الكلورفلورونية وزيادة استعمال الطاقة الذرية والشمسية والمتجددة ومكافحـــة قطع الغابات واستخدام أساليب الزراعة لتقليل غاز الميثان وأكسيد النيـــتروز وزيادة مساحة الغابات التى تمتص ثاني اكسيد الكربـــون وتبـث الأكســجين اللازم لتنفس الكائنات الحية خاصة البشر وتلطيفها لدرجة الحــــرارة بـــالظل وزيادة درجة الرطوبة النسبية الناتجة عن عملية النتح .

ولوحظت زيادة مستوى ثاني أكسيد الكربون بالجو بنســـبة ١٥% عــن القرن الماضي مما أثر بطريق مباشر على ارتفاع الحرارة بالكرة الأرضيـــة فهو مرشح في اتجاه واحد فتتبعثر الأشعة المحتوية علـــى معظـم الأطـــوال الموجبة للطاقة الشمسية المسئولة عن تدفئة البحـــار والمحيطـــات والأنـــهار والأرض وفي نفس الوقت تمتص الطاقة المنعكسة مرة أخرى أي أن درجـــة الحرارة بالجو هي محصلة التوازن بين درجة حرارة الغلاف الجوي والتربـــة والمسطحات المائية مع الأخذ في الاعتبار الحرارة الناتجـــة مـــن الـــبراكين وتحول ثاني أكسيد الكربـــون إلـــى كربونـــات صوديـــوم أو بوتاســـيوم أو ماغنسيوم.

ويتم التبادل الغازي بين الغلاف الجوي والمسطحات المائية حتى عمـــق ٨٠م فقط عندما تصل النسبة بين تركيزه في الغلاف الجـــوي والمســطحات المائية ١:٦ ولهذا تستوعب المسطحات المائية كمية كبيرة من ثـــاني أكســيد الكربون تبلغ ستون ضعف ما يحتويه الغلاف الجـــوي وهنـــا تتحـــول إلـــى كربونات وبيكربونات أيونية.

والحد المسموح بتواجده في الهواء الجوي هو ٣١٥ جزء في المليون ويؤدي ارتفاع تركيزه عن ذلك وتراكمه بالهواء الجوي إلى :

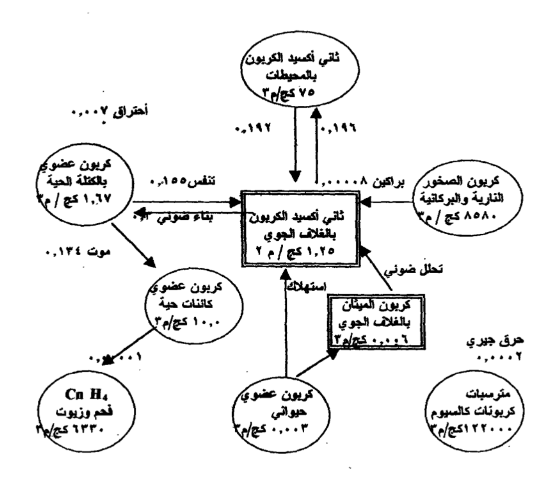
أ-ارتفاع درجة حرارة الجو المحيط بالكرة الأرضية كما سبق تعريفة بظاهرة الصوبة لمقدرته العالية على امتصاص كمية كبيرة من الأشعة التحت حمراء تدريجيا فترتفع درجة حرارة الغلاف الجوي تدريجيا وتكون النتيجة الغير مباشرة لذلك ذوبان الجليد بالمناطق القطبية والذي يعادل ٢ مليون كيلو متر٣ ماء وهو ما يؤدي لزيادة ارتفاع منسوب مياه البحار والمحيطات من ٥ - ٧ متر فتؤدي بدورها لفيضانات وارتفاع منسوب المياه الجوفية وزيادة درجة ملوحتها وغرق لكثير من المدن الساحلية لتآكل الشواطئ وهو ما يقود في النهاية الى خلل بيئي فارتفاع مستوى ماء البحر الأبيض المتوسط لنصف متر فقط يؤدي لهجرة ١٦ % من سكان مصر.

لقد لوحظ ارتفاع متوسط معدل درجة الحرارة منذ عام ١٨٨٠ وحتى ١٩٤٠ بحوالي ٠,٦ درجة مئوية ثم لوحظ انخفاضها قليلا ٠,٢° م حتى عام ١٩٦٠ ويرجع ذلك الانخفاض في درجة الحرارة إلى زيادة محتوى الغلاف الجوي من الجسيمات وآلتي تعكس ضوء الشمس فتنخفض الحرارة . و لهذا يخشى العلماء ارتفاع أو زيادة كمية ثاني أكسيد الكربون الناتجة عن الزيادة في استهلاك الطاقة الناجمة عن زيادة الحرق من خمسة بليون طن /سنه لي ١٣ بليون /سنه عام ٢٠٠٠ مما يؤدى لزيارة تركيز ثاني أكسيد الكربون فمن المتوقع بلوغه في نفس العام الى٦٠٠ جزء في المليون فوق القطب الجنوبي .

ب - تكوين المطر الحمضي (Acid rain ) فزيادة ثاني أكسيد الكربون بالهواء الجوى خاصة بالمناطق الصناعية واتحاده مع الهواء الجوى يؤدى لتكوين رذاذ كربوني حامضي :

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow HCO_3$$

وعندما تتقابل مع سحابة هواء ساخن صاعدة من الأرض يتكثف عليها ويهطل في صورة مطر حامضي له تأثيره السيئ والسام على المزروعات الخضراء (Vegetation) كذلك تأثيره المخرب على الأبنية والآثار والمنشآت المعدنية والكباري كما أن له تأثير ضار على الأغشية المخاطية للأنف والقصبة الهوائية فيصعب التنفس أما عند بلوغه ٨٠،٠٠٠ جزء في المليون يؤدي للموت .




شكل رقم (٣-١) : الدورة البيوكيميائية للكربون في الطبيعة

ج - كنتيجة لتأثيره السيئ المباشر على المزروعات الخضراء يقل حجم المساحات الخضراء التي في نفس الوقت هي نفسها المستهلكة لكمية كبيرة من ثاني أكسيد الكربون أثناء عمليات النتح والتي ينتج عنها الأكسيجين .

**ويلاحظ زيادة :**

أ- غاز المستنقعات ( المسطحات المائية المقفلة) .

ب- الأكاسيد النيتروجينية والفريون:غازات الصوبة الخضراء (Green house Gases) وتكوينها لسحابة فوق الكرة الأرضية في طبقة البيوسفير تسمح بنفاذ الأشعة ذات الطول الموجي القصير من الشمس(الأشعة الفوق بنفسجية) ولا تسمح بنفاذ الأشعة الحرارية : الأشعة تحت الحمراء(Infrared Radiation) ذات الطول الموجي الكبير والمنعكسة من الأرض لأعلى ( مرشح في اتجاه واحد ) تظل حبيسة قرب سطح الأرض مما يؤدي لارتفاع ملحوظ في درجة الحرارة لذا يتوقع العلماء ارتفاع ملحوظ في درجة الحرارة (خمس درجات) في بداية القرن العشرين عند القطبين عن خط الاستواء والذي يرتفع درجتان فقط .

ج- زيادة ثاني أكسيد الكربون عند القطبين فيبلغ ٣٥٠ جزء في المليون مما يؤدي لسعال وصداع وسرعة النبض وضغط دموي عالي .

د- ارتفاع منسوب مياه البحار والمحيطات لذوبان الجليد بالقطبين وقمم الجبال الشاهقة فتؤدي لاختفاء كثير من المدن الساحلية لتآكل الشواطئ وغمرها تحت سطح الماء .

هـ- زيادة ملوحة مياه الأنهار العذبة لزيادة ظاهرة المد لارتفاع مستوى الرطوبة الأرضية نتيجة ارتفاع منسوب مستوى مياه البحار .

و- ارتفاع الرطوبة النسبية مما يؤدي لخلل في التوازن البيئـــي والتـــي تؤدي لزيادة الضغط فوق القشرة الضعيفة للكرة الأرضية مما يؤدي لـــزلازل وبراكين .

ز- ارتفاع طبقات الهواء الساخن ( لارتفاع الحرارة ) المشـــبعة ببخـــار الماء لأعلى وبمصادفتها لتيار هوائي بارد تتكثف وتسقط مطر وإذا ما ســقط بمناطق صحراوية جافة ارتفعت درجة الحرارة بها أكـــثر فيصعـــد الـــهواء الساخن لأعلى حيث لا توجد طبقات مشبعة ببخار الماء لتسقط وهنـــا يـــزداد جفاف الجو ويزداد التصحر .

**يقاس تلوث الهواء بثاني أكسيد الكربون من خلال :**

أ- امرار تيار الهواء الجوي بعـــد تجفيفـــة خـــلال محلـــول كلوريـــد ماغنسيوم أو بوتاسيوم ثم تحسب الزيادة في وزنها بعد فترة فتعـــادل وزن ثاني أكسيد الكربون .

ب-بتفاعلـــه مـــع الـــهيدرازين فيتكـــون حمـــض كربونيـــك مونـــو هيدرازين (Carbonic mono hydrazine) :

$$CO_2 + H_2N \Longleftrightarrow NH_2 \rightarrow HN \quad NH \quad COOH$$

ج- أو باستخدام كاشفات (Detectors) أو أجهزة التحليل الذاتـــي (Auto Analyzers ) حيث يقاس التلوث علي درجة حرارة ٣٢ °ف الى ١٠٤ °ف ( ٤٠°م) وعلى مستوي رطوبة نسبية ٢٠ - ٩٠ % وعند تغيـــير هـــذه الظروف يتم عمل تصحيح باستخدام جداول التصحيح ، أما فـــي حالـــة تغاير الضغط فيتم تعديله من المعادلة :

القيمة المصححة =(القراءة X٧٦٠ ) ÷ الضغط عند القياس (ملم ز)

### ١-الهيدروكربونات ومشتقات التفاعلات الضوئية

تبث الهيدروكربونات في صورة غازات وسوائل ومواد صلبة تحت ظروف البيئة العادية حيث الجزئيات المحتوية على أربعة ذرات كربون أو أقل في صورة غازات أما المحتوية على اكثر من خمس ذرات كربون فتكون بصورة سوائل أو مواد صلبة ومعظم جزئيات الهيدروكربونات الملوثة للهواء تكون في حدود أثني عشرة ذرة كربون أو أقل .

وتدخل معظم الهيدروكربونات الهواء الجوي من مصادرها الطبيعية فالميثان أبسط هيدروكربون وتتوزع بدرجة كبيرة على سطح الكرة الأرضية وينتج معظمها من خلال عمليات هدم بالبكتريا للمادة العضوية خاصة في المستنقعات والأراضي السبخة ( Swamps & Marshes ) أما النباتات فتنبعث منها أكثر الهيدروكربونات تعقيدا : فالتربينات والهيمى تربينات إنتاجها يمثل نصف المنتج حيث الأنشطة البشرية ينتج عنها ١٥% من الكمية الكلية السنوية المنفردة من الهيدروكربونات للغلاف الجوي ومعظم الكمية المتحولة من الهيدروكربونات تكون بالمناطق الحضرية .

والتأثيرات السامة للهيدروكربونات في الغلاف الجوي ترجع لمشتقاتها الناتجة من الأكسدة الضوء كيميائية كما هو موضح بالشكل التالي ، شكل رقم (٣-٢) .

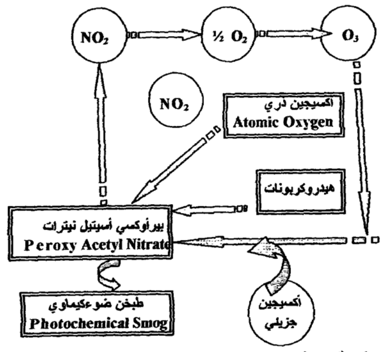
وغالبا ما يشار إلى المشتقات السامة كملوثات ثانوية ، فوجود الهيدروكربونات مع الأوزون لتكوين شقوق هيدروكربونية حرة نشط جدا لاحتوائها على إلكترونين غير مشتركين في تكوين روابط فتتفاعل مع بعضها في الهواء مع الملوثات الحيوية ومكونات الهواء الأخرى معطية الطبخن الضوء كيماوي ( Photochemical Smog ) .

الهيدروكربونات الغير مشبعة دائما ما تكون أكثر نشاطا وتتم التفاعلات التالية مع الهيدروكربونات لتكوين شقوق حرة .

التأثير السام لها ينحصر في الطبخن (Smog) الضار بالنبات والحيوان حيث يعزي الضرر الى الأوزون ومركب بيروكسى استيل نترات فيقتل أنسجة الأوراق خاص في النباتات الحساسة ( الموالح - والمحاصيل والخضراوات ) .

أما مركب البيروكسى أستيل نترات يسبب حكة والتهاب بالعين في الحيوانات .

للتحكم في كميتها المنبعثة في الهواء الجوي يجري أو يتم التحكم كما في غاز ثاني أكسيد الكربون من عادم السيارات ( Exhaust fumes) ومحاولة التقليل من الوقود من الخزان والكربوراتير ومحطات الوقود ، كما يمكن استخدام وسائد من الفحم لامتصاصها ويتم تغييرها من وقت لاخر أو العمل على أكسدتها الى ثاني أكسيد الكربون وماء .




شكل رقم (٣-٢): شكل توضيحي بين التداخل بين الهيدروكربونات لإنتاج الطبخن بالتحليل الضوئي Photolytic Smog ($NO_2$ Photplytic Cycle)

### ٤- الأكاسيد الكبريتية (Sulfur Oxides : SO) :

يرجع التلوث بأكاسيد الكبريت ($SO_X$) الى ثاني أكسيد الكبريت وثالث أكسيد الكبريت : ويعد ثاني أكسيد الكبريت هو الأكسيد الشائع أو السائد ويبث في الجو مخلوط مع كميات قليلة من ثالث أكسيد الكبريت حيث تبلغ نسبتهما ١٠٠:١ عند احتراق النفط ومشتقاته والفحم والزيوت خاصة مع زيادة نسبة الأكسجين بالجو المحيط وبإمكان تكرير البترول ومصانع الكيماويات الخاصة بإنتاج حمض الكبريتيك والأسمدة الداخل في تركيبها الكبريت أو الكبريتات وامكان دباغة الجلود حيث تبلغ ما تبثه المصادر الصناعية سنويا ما يقرب من ١٤٦ مليون طن . كما يبث طبيعيا نتيجة تحلل وأكسدة المواد العضوية النباتية أ والحيوانية الخاصة بالمسطحات المائية المغلقة الراكدة وأهم مصدر طبيعي لبثه هو حجم البراكين ( ٨٠% ) والذي يتحول لكبريتيد هيدروجين ( Dihydrogen Sulfide: $H_2S$ ) والذي ربما يتأكسد مرة أخري الي ثاني أكسيد الكبريت في حين يمثل المنطلق منه نتيجة الأنشطة البشرية (Human Activities) ٢٠% .

غاز ثاني أكسيد الكبريت عديم اللون ذو رائحة نفاذة مهيجة للأنسجة الحساسة بالعين والأنف و الفم وغير قابل للاشتعال . الحد المسموح بتواجده في الهواء ($MAC_{WZ}$) وهو ٠,٠٣ جزء في المليون أي ما يعادل ٨٠ ميكروجرام / م٣ في حين يعد الحد المسموح بتواجده للتعرض ليوم واحد / سنه هو ٠,١٤ جزء في المليون عند التعرض لمدة ٣ ساعات / عام وهو ما يعادل ١٣٠٠ ميكروجرام / م٣ ويؤدي ارتفاع تركيزه في الهواء الجوي إلى ٥ جزء في المليون الى تهيج الجهاز التنفسي وحينما يصل تركيزه ٥-١٠ جزء في المليون يؤدي الى تشنج عصبي .

تزداد خطورته أثناء سكون الرياح فيمنع صعود الهواء الساخن للطبقات العليا من الجو أو الهواء البارد بالقرب من سطح الأرض مما يؤدي بدورة لحبس جزئيات الغاز السامة بالغلاف الجوي المحيط بالكرة الأرضية فيزداد بذلك تركيزه .

ويتكون ثاني أكسيد الكبريت من أكسدة الكبريت بالأكسجين الجوي :

$$S + O_2 \rightleftharpoons SO_2$$

وخطورة غاز ثاني أكسيد الكبريت أقل من أكاسيد الكبريت الأخرى الملوثة الثانوية . فأكسدة ثاني أكسيد الكبريت الى ثالث أكسيد الكبريت في وجود بعض الفلزات كعوامل مساعدة تعمل على زيادة درجة ذوبانه في الماء (الرطوبة) ويتحول لحمض كبريتوز ثم إلى حمض كبريتك ( Sulfuric Acid : $H_2SO_4$ ) ثم يتكثف في صورة رزاز ( مطر ) حامضى :

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_S O_4 \longrightarrow H_2 sO_4$$

46K.Cal 19K.Cal

وتتضح خطورته الشديدة عند اختلاط أكاسيد الكبريت مع دخان المصانع خاصة في الجو الساكن فيخلق ما يعرف بالطبخن الكبريتي : الضباب الدخان الكبريتي ( Sulfuric Smog) وله سمية عالية وهو ما حدث في مدينة نيوزمالي ببلجيكا حيث أدى لقتل ٦٠ شخص وأصيب ألف آخرون بأمراض مختلفة كذلك ما حدث في مدينة دورونا الصناعية حيث أدى لقتل ١١٧ واصابة ٤٢٠ آخرون بأمراض تنفسية خطيرة خلال ثلاثة أيام من التعرض .

قد يتحول ثاني أكسيد الكبريت في الجو الرطب إلى كبريتات الأمونيوم أو حمض الكبريتك يدمص (Adsorption ) على أسطح الجسيمات الناتجة من حرق الوقود وتظل عالقة بالجو حتى تجد طريقها للجهاز التنفسي مسببة أضرار بالغة .

وخطورة الغاز تتضح عند التعرض لتركيزات عالية منه ولفترات طويلة فأستنشاقة مع الهواء الجوي يؤدي لأضرار بالرئتين خاصة إذا ما أستنشق عن طريق الفم حيث يتحول لصورة حمض كما سبق أي حمض الكبريتوز فحمض الكبريتك حيث يؤدي لتقرحات جلدية ، تآكل الغشاء المخاطي المبطن

لمجرى الأنف والحنجرة والعين بجانب كون الغاز مـــهيج لأنســجة الأنــف والأذن والفم وأنسجة الرئتين فتحتقن مثله مثل الأكاسيد النتروجينية والكلــور و ألأمونيا والأوزون وبوصوله للخلايا الطلائية للقصبات الهوائية يؤثر عليـها ويحدث ضيق في التنفس لصعوبة تبادل الغازات بين الدم والرئة مما يحــدث سعال متصل كما يؤدي لتنبيه إفرازي للخلايا الكاســية المبطنــة للقصبــات الهوائية فتتعطل عمل الشعيرات الهدبية بالخلايا المبطنة للمجــاري التنفســية كما يحدث تهيج بالغدد الدمعية فتدمع العين وعند وصول تركيزه بالهواء الى ٥٠-١٠٠ جزء في المليون يؤدي للموت خلال عشرة دقائق لتآكل الشـعيرات الدموية التنفسية كما أن زيادته في مياه الشرب يجعـــل شــاربيها عرضــة للنزلات الشعبية ( أو الأغذية الملوثة به أو الغنية به كالثوم والفجل والبصـــل واللفت فيصل الدم للرئتين ) .

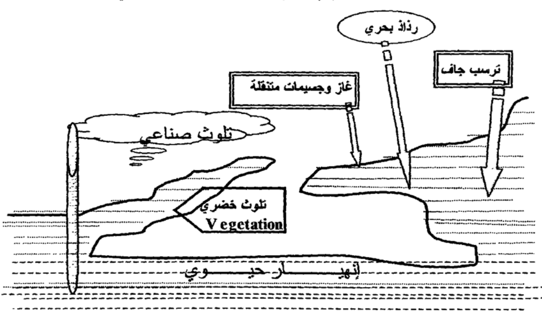
يدخل الكبريت في تركيب كثير من البروتينيات كـــالمثيونين والسيســتين والسيستئين وفيتامين ب١ والبيوتين وحمض الليبويك والأنسولين والـــهيبارين والفنوثيوجين والجلوثانيون والمرافق الأنزيمي (أ) والكيراتين والكـــيرزوتين كما يدخل في تنشيط بعض الأنزيمات فـــي صـــورة مجموعـــة ســلفهيدريل (Sulfohydryl group : SH) كما يحتوي الجسم على ١٤٠ جم كبريت عضوي أو فى صورة كبريتات صوديوم أو ماغنسيوم أو بوتاسيوم .

ولخفض نسبة أكاسيد الكبريت الملوثة للجو يفضل استخدام الوقود النــاتج بعد التقطير للبترول حيث يحتوي على نسبة ٠,٠٤ - ٠,٣٥ % ولكن أسعاره ستكون باهظة أما بالنسبة لنسبة تواجده في الفحم فلا يمكـــن خفضـــها عـــن النسبة الطبيعية ٧% حيث تؤدي خفضها لخفض الطاقة الحرارية الناتجة عــن احتراقه كذلك يجب تقليل استخدام الوقود المحتوى على الكبريت من خـــلال محطات توليد الطاقة المائية والنووية .

يجب ملاحظة انه عند محاولة نزع الكبريت من وقود لاعضـــوي مثــل الكبريتيدات أو الكبريتات فإنها تتحول لرماد أما عند محاولة نـــزع الكـــبريت من وقود عضوي كالكبريتيدات فانه يتحول لثاني أكسيد الكبريت .

ويمكن نزع الكبريت من الكبريتيدات بطحنها ثم غسلها _ (كما يحدث بالفحم ) فتزال نصف الكمية تقريبا أو بتحويله لغاز (Gasified) فتنتج اكاسيد كبريت يتم اصطيادها بتفاعلات كيميائية مناسبة ويلاحظ أن استخدام الوسائط المجددة كالكلورات والتي تتحد مع غاز ثاني أكسيد الكبريت ثم يسترجع منها بصورة ثاني أكسيد الكبريت سائل أو بشكل حمضي مثل أكسيد الماغنسيوم وكربونات الصوديوم والبوتاسيوم وثاني أكسيد المنجنيز وكبريت الصوديوم أو الجير والألدوميت وهنا ليتم استرجاعه ، أو أملاح الجير - الحجر الجيري والتى تضاف لأدمصاصه أو تحويله الى ثالث أكسيد الكبريت ثم استرجاعه بشكل حمضي أو امتصاصه على كربون نشط في صورة ثاني أكسيد الكبريت ثم تحويله لحمض كبريتك .

يؤدي تعرض الأنسجة النباتية الى ثاني أكسيد الكبريت لتلفها وظهور مساحات سوداء أو خضراء داكنة على الأوراق قبل سقوطها ( مثل تأثير الأمطار الحامضية ) كما يؤدي لضعف في عملية التمثيل الضوئي وكذلك الأزهار ويلاحظ أن شدة الضوء والحرارة والرطوبة تزيد من تأثيره الضار على النبات والشكل التالىرقم (٣-٣) يبين دورة الكبريت في الطبيعة .




شكل رقم (٣-٣) : دورة الكبريت في الطبيعة

يقاس مدى تلوث الهواء به من خلال إمرار الهواء وامتصاص ما به من غاز ثاني أكسيد الكبريت على رابع كالوريد الصوديوم الزئبقي $Na_2 (CI_4Hg)$ فيعطي $[Na_2(SO_2) 3Hg]$ ثم التفاعل مع الفورمالدهيد في وجود بارا-روزانيلين (P-rosaniline) والذي تقاس كثافته الضوئية الناتجة على طول موجي ٥٦٠ نانوميتر .

أو بامرار الهواء الملوث على محلول فوق أكسيد الهيدروجين ثم يعاير المحلول لتقدير كمية حمض الكبريتيك المتكونة بمحلول قياس قلوي أو يعاير بعد ترسبه بشكل كبريتات باريوم أو كلوريد باريوم مع استخدام الأزوكيتون كدليل لوني أو بتفاعل ثاني أكسيد الكبريت الملوث للهواء مع اسيتات الزنك والنيتروبروسيات الصوديوم ثم المعايرة بتقدير الكلور .

أما الكبريتات المترسبة بالأسطح فتقاس باستخلاصها وحمضها بحمض فوق الكلوريك أو النتريك ثم تجفف ويعاد إذابتها بمحلول قياس ٠,٠٣ع حمض هيدروكلوريك ثم تقاس درجة العكارة (Turbidometric) أو يتم قياس ثالث أكسيد الكبريت باختزاله بالهيدروجين الى كبرتيد هيدروجين الى يمتص بموليبدات الامونيوم معطيا لون أزرق يقاس طيفيا .

كما تستجيب أوراق نبات الصنوبر بشدة لوجود أوزون ملوث للهواء الجوي كذلك أكاسيد الكبريت والحديد في حين يستجيب نبات القرنقل لغاز الأيثيلين بشدة.

### ٥- كبرتيد الهيدروجين Hyderogen Sulfide : $H_2S$

ينتج حوالي ثلث كمية كبرتيد الهيدروجين نتيجة تخمر الفضلات البشرية والحيوانية وتحلل المواد العضوية والمحتوية في تركيبها على ذرة الكبريت ( كالبروتينيات ) كذلك المصادر الطبيعية له كالبراكين والينابيع حيث تبث الأرض حوالي ٨ مليون طن / سنة بينما تبث المحيطات مليون طن ، كما يبث في الهواء من مداخن المصانع خاصة مصانع المطاط والورق والخشب .

ويبلغ تركيز كبريتيد الهيدروجين في الهواء ٠,٤٦ ميكروجـرام / م٣ لذا لايمكن الاحساس به ، الحد المسموح بتواجده عالميا لتلوث الهواء الجوي هو ٠,٠٠٣–٠,٠٠٨ جزء في المليون .. الهواء الملوث يسبب تـهيج فـي بطانة الغشاء المخاطي للمجاري التنفسية والعين فيصعب التنفس كما يـؤدي لتثبيط بعض الأنزيمات وطول فترة التعريض يؤثر على المخ فتنعكـس فـي صورة خمول في التفكير وعدم القـدرة علـى التركـيز كمـا يتحـد مـع الهيموجلوبين مكونا ميثيموجلوبين لارتباط الكبريت بحلقة البـيرول (Pyrole Ring) بجزيء الهيموجلوبين ويضعف قدرة الجزيء على حمل الأكسجين .

يؤثر الهواء الملوث به على الطلاء خاصـة الأنـواع المحتويـة علـى الرصاص فيسود لونها تدريجيا لتكوين كبريتيد الرصاص :

$$H_2S + Pb \longrightarrow PbS$$

يقاس مدى التلوث بغاز كبريتيد الهيدروجين بالهواء للجوي بامراره علـى كبريتات نحاسيك فيتكون كبريتك نحاسيك:

$$H_2S + CuSO_4 \longrightarrow CuS + H_2SO_4$$

أو بإمراره على خلات نحاس ١,٢ % فيتكو راسب عند أس تركيز أيـون هيدورجين (pH) يساوي ٥,٦ وتستخدم أشرطة مبللة بخلات النحـاس حيـث يسود لونها بتعريضها له أو بامراره على أيدر وكسـيد كـادميوم فـترة ثـم يضاف الى المحلول ٥سم٣ حجم قدرة١سم٣ محلـول ن ، ن -داى ميثيـل - بارافنيلين داى أمين ثم ½ ملل من محلول ١% نترات حديديـك ويـترك ٣٠ دقيقة ثم يقاس اللون الأزرق للميثيلين على طول موجي ٦٧٠ نانوميتر .

أو بإمرار الهواء الملوث على محلول موليبدات الأمونيوم ثم تقدير اللـون الأزرق لونيا.

## ٦-الأكاسيد النتروجينية ( Nitrogen Oxide : Nox )

تشمل الأكاسيد النتروجينية (NOx) الأكاسيد التالية :

### ٦-١-أكسيد النيتروز Nitrose Oxide : $N_2O$:

غاز سام غير قابل للأشتعال عديم اللون له طعم ورائحة مقبولة يبث منه سنويا حوالي ٥٩٢ مليون طن /سنة بالهواء الجوي وينتج من التحلل خاصة التحلل الميكروبي (Microbial decomposition) للمركبات النتروجينية خاصة في التربة .

وغالبية أكسيد النيتروز في الهواء الجوي يأتي من مصادر طبيعية وتمثل حوالي ٨٠ % من المحتوى بالهواء الجوى والتى تتمثل في تحلل المركبات النيتروجينية بالتربة حيث يبث ما يقرب من ٥٩٢ مليون طن / سنة نتيجة نزع مجموعة النترات ($NO_3$) بواسطة البكتريا اللاهوائية أو نزع مجوعة الأمين من المركبات العضوية النيتروجينية فتنتج الأمونيا ( وقد تنتج أيضا الأمونيا من اختزال ثاني أكسيد النتريك ($NO_2$) أو اختزال النيترات ($NO_3$) أو أكسدة أكسيد النتروز إلى ثاني أكسيد النيتروجين ثم اختزاله للأمونيا ويؤدي غاز الأمونيا ( النشادر) لتهيج الأنسجة المخاطية للعين والحنجرة والجيوب الأنفية وتركيزاتها العالية تؤدي للعقم كما تؤثر على إنزيم الفوسفاتيز الحامضي بخلايا أنسجة الخصية . وتقدر الآمونيا بمعاملتها بحمض كبرتيك في وجود دليل في الوصول لنقطة التكافؤ .

### ٦-٢-ثاني أكسيد النتروجين ( Nitrogen Dioxide : $NO_2$ ) :

غاز خانق نفاذ غير قابل للاشتعال لونه بني ، سميته تبلغ أربعة أضعاف سمية أكسيد النيتريك للحيوانات ذوات الدم الحار ، يسبب تهيج أنسجة العين والأنف مع صعوبة في التنفس واضطراب رئوي مما يسهل بعد ذلك الإصابة بالأمراض الفيروسية . تصل نسبته في الهواء الجوي الى ٠,٠٣ جزء في المليون وتزداد بالمناطق القريبة من الطرق السريعة ومحطات توليد الكهرباء فيصل الى ٠,١-١,٠ جزء في المليون و وجوده في

الهواء الجوي يؤدي لموت موضعي ( تنكر : Necrosis ) بأوراق النباتـــات ( كالفول والقطن ) .

ويتكون بتفاعل أول أكسيد النتريك (NO) مع الأكسجين :

$$2NO + O_2 \Longleftrightarrow 2NO_2 + -2 \times 1.6K. cal$$

$$NO_2 + H_2 \Longleftrightarrow NO + H_2O$$

$$NO_2 + O_2 + NO \Longleftrightarrow NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5 NO_3 NO_2$$

$$NO_2 + H_2O \Longleftrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

أو يتحد الأكسجين الذري مع المركبات الهيدروكربونيـــة الناتجــة مــن احتراق الوقود وتعفن النباتات بالمستنقعات بدلا من تفاعلـــه مــع الأكســجين الجزيئي ويتكون ويتكون فومـــالدهيد الدهيـد عضــوي وأوزون ومركــب بيروأوكسي أستيل نترات ( Peroxy acetyl nitrate : PAN ) ويؤدي لإثارة وتـهيج أنسجة الأنف والعين كما يؤدي لتلف المحـاصيل الزراعيـة حيـث تـهاجم الأنسجة البرانشيمية الإسفنجية بالنبات فتتلف : ( تتخـــر ) الأوراق خاصـة النباتات الحمضية العصارة حيث يؤدي تركيز ٢٥ جزء في المليون لتســاقط الأوراق في طور النمو والأوراق مكتملة النمو تعتبر مقاومة :

$$O + H\text{-}CO\text{-}H \longrightarrow H\text{-}CHO + O_3 + PAN$$

وتفاعل غاز ثاني أكسيد النتروجين ( $NO_2$ ) مع الماء يؤدي لتكوين حمـض نتريك وأكسيد نتريك أو حمض نيتروز تبعا لتركيز ثاني أكســيد النــتروجين الداخل في التفاعل :

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO_2$$

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

يقاس تركيزه في الهواء الملوث من خلال امرار تيار الهواء الملـوث على :

أ- محلول بوتاسي قلوي فينتج نترات أو نيـــتريت البوتاســيوم الذي يعاير أو يقاس طبيعيا .
ب- تولويدين (O-toluidine) فيتحول الى نيتروزتولويدين تقـــاس كثافة اللونية .
ج- حمض سلفونيك وداى أمين أثيلين ( تفاعل سالتزمان Saltzman ) فتعطي لون وردى يقاس على طول موجي ٥٥٠ نانوميتر .

**٦-٣-أول أكسيد النيتريك ( Nitric Oxide : $N_2O_2$ : NO ) :**

غاز سام غير قابل للاشتعال عديم اللون والرائحة لذا تزداد خطورتـــه لعدم تحسسه وبوصوله للقناة التنفسية يذوب فى رطوبة الأغشـــية المخاطيــة ويكون حمض النيتروز ($HNO_2$) والذي يتأكسد بدوره لحمض نتريك يخــــرب الأغشية المخاطية ابتداء من الأنف وحتى الرئة ثم يؤثر بعد ذلك على طبقـــة الخلايا تحت الغشاء المخاطي خاصة مع زيادة تركــيزه وكذلــك الشــعيرات الدموية المنتشرة بها والمغذية لها والتي يحدث فيها تبادل الغازات مما يــؤدي لحدوث تقرحات ونزيف حاد .

تبلغ نسبة وجوده في الهواء الجوي ٠,٠٢ جزء في المليون و لا يتفــاعل في درجة الحرارة العادية إلا في وجود أثر للمياه ويتزن تكوينه وتواجده فــي درجات الحرارة المنخفضة وتحوله كذلك الى ثاني أكسيد النتروجين و الــذي يتم في وجود درجة الحرارة المنخفضة لأنه تفاعل طارد للحرارة :

$$3NH_3 + 5O_2 \longrightarrow NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$NO + NO_2 \longrightarrow \underset{\text{أنهيدريد الازوت}}{N_2O_3}$$

والأكسيد قليل الانحلال في الماء . نسبة أكسيد النتريك (NO) الى ثـــاني أكسيد النتروجين ( $NO_2$ ) تختلف تبعا لمصدر عمليات الاحتراق ولكن الكميــة المتكونة من أكسيد النيتريك غالبا ما تكون أكثر من ثاني أكسيد النتريك .

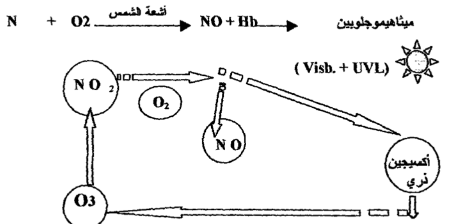
وتتمثل مصادره الغير طبيعية في الأنشطة البشرية وأدخنة المصانع نتيجة حرق الوقود وعوادم السيارات والمحركات حيث يتحد الأكسجين مع النتروجين في وجود الحرارة العالية المتولدة نتيجة الاحتراق والتي تضيف ما يقرب من ١٠٣ مليون طن / سنة .

$$N + O_2 \xrightarrow{\text{(حرارة الاحتراق ١٥٠٠ م)}} NO$$

وعند ارتفاع درجة حرارة المحرك أثناء الاحتراق تزيد من كمية الاكاسيد النيتروجينية عموما ويقل أول أكسيد الكربون والهيدروكربونات .

أما زيادة نسبته في الهواء المحيط بالمناطق الصناعية تؤدي لانتاج حمض النتريك علاوة على تداخل أكسيد النتريك مع عملية التخليق الضوئي. كما أن زيادة تركيزه في الهواء تؤدي الى امتصاص طاقة أشعة الشمس فيتحول الى أول أكسيد النيتروجين الذي يتحد مع الهيموجلوبين مكونا ميثاهيموجلوبين (Methahaemoglobin) فتقل كمية الأكسجين المتبادلة بالدم فيزرق الجلد خاصة مع الأطفال ويسمى المرض بالطفل الأزرق (Blue baby) ، شكل رقم (٣-٤).

$$N + O2 \xrightarrow{\text{أشعة الشمس}} NO + Hb \longrightarrow \text{ميثاهيموجلوبين}$$




شكل رقم (٣-٤): رسم تخطيطي يوضح تفاعل أول أكسيد النتريك عند زيادة نسبته في الهواء الجوي مع الأشعة الشمسية .

ويؤدي التعرض المزمن لتركيز ١٠-٤٠ جزء في المليون لالتهاب القصبات الهوائية والحويصلات الهوائية أما التعرض لتركيز ٢٥-٧٥ جزء في المليون لالتهاب القصبات الهوائية والحويصلات الهوائية أما التعرض لتركيز ٥٠-١٠٠ جزء في المليون فيؤدي لتقرحات رئوية في حين التعوض لمدة ٣ أسابيع إلى ١٥٠-٢٠٠ جزء في المليون لتورم جدر الشعيبات ثم انسدادها تسبب الوفاة بعد ٣-٥ أسابيع . أما التعرض إلى ٣٠٠-٤٠٠ جزء في المليون يؤدي لورم رئوي والتهاب القصبات والحويصلات ثم الموت بعد ٢-١٠ يوم أما التعرض لجرعة ٥٠٠ جزء في المليون / ٤٨ ساعة يؤدي لتورم حاد ثم الوفاة .

يؤدي تحول أول أكسيد النتريك (NO) إلى ثاني أكسيد النتروجين أو النترات وبأختزالهما تنتج الأمونيا أما اختزالهما من خلال تفاعل ضوئي كيميائي الى أول أكسيد النتريك وأكسجين ذري يتفاعل مع الأكسجين الجزئي الى أوزون والذي في وجود أول أكسيد النتريك يكون ثاني أكسيد النيتروجين وأكسجين :

$$NO \xrightarrow{(Oxd)} NO_3 \xrightarrow{\text{اختزال}} NH_4$$

$$NO_2 \xrightarrow{\text{اختزال}} NH_4$$

$$NO_2 \xrightarrow{\text{اختزال}} NO + O \quad O_2 \longrightarrow O_3 \quad NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$

(خلال تفاعل ضوء كيماوي )

كذلك يبث بالهواء الجوي حوالي ٤٣٠ مليون طن من أكسيد النتريك كذلك تضيف الزوابع الرعدية كميات قليلة منه . في الغلاف الجوي فان أكسيد النيتريك (NO) وثاني أكسيد النيتروجين ($NO_2$) يأتيا خلال دورة ثاني أكسيد النتروجين الضوئية (Photolytic cycle) فأولا تنشق جزئيات ثاني أكسيد النيتروجين ($NO_2$) تحت تأثير الأشعة الفوق بنفسجية الى أكسيد نتريك (NO) وأكسجين ذري حيث يتفاعل الأكسجين الذري مع جزئي أكسجين ويتكون

الأوزون الذي بدوره يتفاعل مع أكسيد النتريك ويعطي ثاني أكسيد النتروجين ($NO_2$) وأكسجين جزئي وهنا تكتمل الدورة السابقة .

يتفاعل مع الجسيمات الملوثة للهواء الجوي فيتكون ضباب دخاني: طبخن (Smog) ففي حالة وجود شمس ساطعة وهواء ساكن يصعد الهواء الساخن لأعلى ويمنع حركة الهواء البارد فيؤدي لاصطياد ملوثات أخري وتمنع بعثرتها فتمتص حرارة الغلاف الجوي كما يؤثر على طيف أشعة الشمس فيصبح لونها أصفر لامتصاصه اللون الأخضر المزرق خاصة بالمناطق الصحراوية فيحدث انقلاب حراري .

**يقاس تركيز أكسيد النتريك بالهواء الجوي الملوث به من خلال :**

أ- يقدر أولا ثاني أكسيد النتروجين كما سبق ثم يمرر الهواء بعد ذلك على برمنجات بوتاسيوم فيتأكسد أكسيد النتريك (NO) إلى ثاني أكسيد النتروجين ($NO_2$) يقاس تركيزه كما سبق .

ب- من خلال قياس الحرارة المنطلقة عند تحويل ثاني أكسيد النتروجين ($NO_2$) إلى أكسيد النتريك (NO).

**٦-٤-أنهيدريد الأزوت (Nitrogen anhydride : $N_2O_5$)**

ينتج من اتحاد ثاني أكسيد النتروجين مع غاز الأوزوت :

$$NO_2 + O_2 \longrightarrow N_2O_5 \xrightarrow{H_2O} HNO_3$$

$$NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5 \xrightarrow{NO} 3NO_3$$

ثم سرعان ما يتحد مع بخار الماء الموجود بالهواء ويتكون حمض النتريك الذي سيتفاعل ويدمص على مواد أخرى مكونا أملاح النترات التي تذوب في مياه المطر .

$$NO_2 + NO \longrightarrow N_2O_3$$

## طرق عزل الملوثات الغازية من مصادرها

ويتم عزل الملوثات الغازية من مصادرها بإحدى الوسائل التالية :

أ- امتصاص الملوثات الغازية بمحلول له قابلية عالية الذوبان فيه مثل كلوريد الهيدروجين أو الامونيا أو متوسطة الذوبان في الماء والذي قد يضاف اليه بعض المواد لزيادة مدى معدل امتصاص الغازات لتحويله لصورة يسهل امتصاصها ( فيمتص كبرتيد الهيدروجين مثلا بمحلول هيدروكسيد الصوديوم و يكون الناتج كبرتيد صوديوم والمستخدم كمصدر أولي لتخليق العديد من المركبات في الصناعة ) .

ب- إمتراز الملوثات الغازية أو ادمصاصها (Adsorption) على جزئيات مادة صلبة كاالكربون المنشط أو سطح سائل كمصيدة ( Trap ) كالاثيلين جليكول ثم تستخلص منه بمذيب مناسب حيث يعاد استخدام الكربون المنشط مرة أخرى بعد تنشيطه وهنا يجب تقدير النسبة المئوية لمعدل الاسترجاع (Rate of Recovery) لعملية استرجاع جزئيات مركب ما من المادة المدمصة حتى يتم الوصول للكمية الفعلية للملوث .

ج- تكثيف الملوثات الغازية المتصاعدة خاصة الأبخرة بتكثيفها وذلك بتبريد الهواء الحامل لها ثم تعزل .

د- حرقها فغالبا ما تكون ناتجة عن عملية احتراق غير كاملة وهو ما يتطلب توفير مخلوط متوازن من الغاز والأكسجين داخل وحدة الحرق والتي تعمل على درجة حرارة مرتفعة ( ٦٥٠ °م ) وتقل في حالة وجوده عامل مساعد كالنيكل والبلاتين وأكاسيد النحاس والمنجنيز والكروم والكوبلت وغالبا ما يفضل النيكل لحرق الغازات و الأبخرة العضوية أما أكاسيد الزئبق والرصاص والزرنيخ والزنك فتتلف بفعل هذه الملوثات الغازية حيث يحدث تسمم للعامل المساعد فتبطل فعله . وقد يستفاد من حرقها بتغذيتها لمسار آخر يحتاج لهذه الطاقة الحرارية .

هـ- تشبيع شرائط ورق مبللة بمادة قابلة لامتصاص الغـاز الملـوث أو التفاعل معه بعد امتصاصه مثل الشرائط المشبعة بخلات الرصـاص لتقديـر كبرتيد الهيدروجين فتتحول لكبرتيد الرصاص ذو اللون الأسود الذي تتناسـب درجة اللون مع تركيز الملوث حيث يقدر كثافة اللون ضوئيا .

# البـــاب الرابع

# ملوثات الهواء العنصرية



**ملوثات الهواء العنصرية ( Air Elemental Pollucancs) هي :**

وهي مجموعة من العناصر السامة الخطرة التي تلوث الهواء الجـوي عند استنشاقه : ( Inhalation) يدخل الجسم عبر الجهاز التنفســي ثـم يمتـص بالرئتين أو الأمعاء عند حركتها بعد امتصاصها مع تيار الــدم ، قـد تدخـل الجسم أيضا بطريق أخـــر غـير الاستنشـاق وهـو طريــق الفـم Oral) ( Administration فالجهاز الهضمي يتناول مياه ملوثه أو خضراوات و فواكــه مغسولة بمياه ملوثة أو أطعمة ملوثة بهذه العنــاصر نتيجــة زراعتــها فــي أراضي تزداد نسبة تواجدها بها أو لريها بمياه ملوثة أثناء فترة نموها .

**١-تلوث الهواء الجــوي بــأبخرة الرصــاص (Air Lead Fumes Pollution )**

يزداد تلوث الهواء الجوي بالرصاص خاصة فــي المنــاطق الصناعيــة المصنعة للرصاص ومنتجاته ومناطق المناجم وحول معامل تكرير البـــترول والمحطات الحرارية ومصانع البطاريات والبويات وأمـــاكن حــرق الوقــود الصلب والسائل ومصانع السموم الزراعية وحمـــض الكـبريتيك والمطــاط والزجاج والأسلاك الكهربية ومصافي تكرير البترول والمنــاطق المزدحمــة بوسائل المواصلات خاصة المستخدمة فيها كوقود مرتفع في رقم الأوكتـان ( حيث يضاف إليه رابع ايثيل الرصاص أو رابع ميثيــل الرصــاص بنسـبة تتراوح بين ٠,٤٠ الى ٠,٨٤ جم / لتر بنزين لتجنب صوت فرقعة الاحـتراق (Antiknock) ونتيجة لعملية الاحتراق يتحول الى رصاص غير عضوي فـــي صورة أكاسيد وكلوريدات وبروميدات ويمثل هذا المصدر وحده ٩٤ % مــن الرصاص الملوث للهواء الجوي ) .

يعتبر الرصاص من أهم وأكثر المعادن التي لاقت إهتماما كبيرا لتـــأثيره الضار على الكائنات الحية بكل أوجه الحياة ومكونات النظام البيئي وجميـــع النظم الحيوية فأشار Orfila ١٨١٧إلي أن الرصاص والتسمم به هو الذي نــال الإهتمام الأعظم عن غيره .

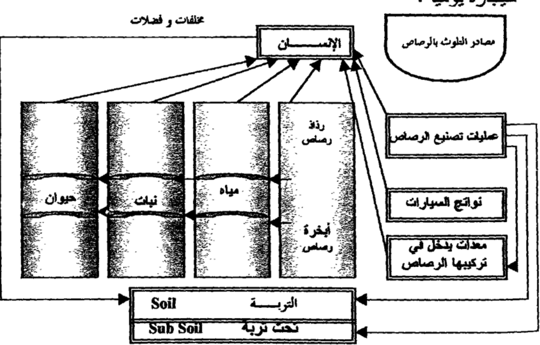
بسقوط الرصاص على التربة والنبات يتداخل مع السلاسل الغذائية حيث وجد بالخس بنسبة ٠,٢ - ٥٠ جزء فى المليون وفي البطاطس من ٠,٢ - ١٧ جزء في المليون و بالجزر من ٠,٢ - ١١ جزء في المليون وعليه فاستهلاك كيلو واحد من الخضراوات الطازجة أو الفواكه الطازجة يؤدي لإدخال ٤ ملليجرام رصاص بالجسم وتزداد هذه النسبة بالمعلبات خاصة التي تم غلقها بالرصاص كعلب الصفيح الخاصة بالجبن الأبيض ، شكل رقم (٤-١) . كذلك يجب وأن ننوه الى أن مستحضرات التجميل كذلك الصبغات المستخدمة في تغيير اللون الطبيعي للشعر و الخاصة بالنصف الحلو تحتوي على مختلفة من مركبات الرصاص كذلك فتناول المشروبات الكحولية يساعد على زيادة نسبة الرصاص في محتوى الدم كذلك يزداد نسبة الرصاص الممتصة بجسم الشخص عن مثيله الغير مدخن .

ونظر لسميته على الجهاز العصبي وفى نفس الوقت لا توجد حاجة بيولوجية ماسة لتواجده لذا فالإهتمام ينصب على تعيين الجرعة التى عندها يصبح هذا المعدن ساما ، والتي تتوقف على العمر والظروف المختلفة للكائن الحى . وأكثر مجاميع الكائنات الحية حساسية له هى الأطفال فى سن النمو بالإضافة إلى الأجنة .

ويجد الرصاص طريقة إلى الأفراد عن طريق الغذاء والهواء المحيط نتيجة لإحتراق الوقود المحتوى علية فيبث عادم السيارات ما يقرب من ٢٠% يتحمله البالغون بينما ٣٥% أو أكثر يتعرض له الأطفال وفى الصناعات المختلفة كالبويات . ويختلف تركيز الرصاص فى الهواء بإختلاف مصادره وعادة لا تصل إلى ١,٠ ميكروجرام / متر مكعب وخاصة عند إنتاج وإستخدام وقود السيارات الخالي من الرصاص . ويتواجد الرصاص فى الهواء الجوى إما فى حالة صلبة كمسحوق أو ذرات من ثاني أكسيد الرصاص أو يكون فى حالة بخار . أما بالنسبة لمياه الشرب التى تدخل المنازل فهى تحتوى على أقل من ٠,٠٠٥ بيكوجرام ( جرام = $١٠^{٦}$ ميكروجرام = $١٠^{٩}$ نانوجرام = $١٠^{١٢}$ بيكوجرام ) وعلية فإن ما يحصل علية الفرد يوميا من مياه الشرب يكون عادة فى حدود ١٠ ميكروجرام .

الحد المسموح بتواجده من الرصاص في الهواء الجوي بمنطقة عمل : (Maximum Allowable Concentration MACwz) هو ٠,١٥ مللج / م٣

هواء ويصل تركيز الرصاص أقصاه بالهواء الجوي في ساعة الذروة ( Rush hour ) حيث يبلغ ١٥ ميكروجرام /م٣ هواء ( حيث وجد أن ٧٠-٨٠% من كمية الرصاص الموجودة في البنزين تخرج مع العادم للهواء الجوي والكمية الباقية تبقى في المحرك والكمية المنبعثة مع العادم تكون بقطر أقل ٠,٥ مللميكرون لذا فجنود المرور اكثر تلوثا وتأثرا به كذلك لوحظ أن المطر المتساقط وقت الذروة تحتوي على نسبة أعلى من الرصاص بالأماكن المزدحمة بالمواصلات كالميادين والمدن الآهلة بالسكان كما يترسب بجوانب الطرق السريعة ( High Way ) ويقل تركيزه تدريجيا بالبعد العمودي على جانبي الطريق ، فلقد وجد أن الطرق السريعة والتى تمر بها ١٤٠٠٠ ناقلة يوميا يبلغ تركيز الرصاص بها ٥٥٥ جزء في المليون حيث ان حرق لتر واحد من الوقود يعطي ٠,١ ملليجرام رصاص من العادم هذا بجانب ما يستهلكه أصلا المحرك من أكسجين لحرق الوقود والذي يعادل تنفس ٣٥٠ شخص كما أن الشخص الواحد يستنشق من مكونات العادم بالهواء ما يعادل ٢٠ سيجارة يوميا .




شكل رقم (٤-١) : دورة الرصاص في مكونات البيئة الغير حية الحية

في حين تبلغ نسبته في التربة ١٦ ميكروجرام / جم تربة و تصل الـــى ٢٠-٨٠ بالتربة البكر التي لم تزرع من قبل وتصل ببعـــض الأمـــاكن الـــى ٣٠٠ ميكروجرام / جم تربة . في حين تصل كميـــة الرصـــاص ( متوســـط الامتصاص اليومي ) عن طريق الفم ( المـــواد الغذائيـــة) إلـــى ١٠٠-٥٠٠ ميكروجرام .

ويختلف امتصاص الرصاص خلال الجهاز الهضمي باختلاف الأعمـــار فيمتص الأطفال حوالي ٤١% من مجموع ما تتعرض له أجهزتهم الهضميـــة بينما تنخفض هذه النسبة إلى ٥- ١٥% في البالغين في حين يمتص تقريبـــا كل الرصاص الذي يترسب في الرئة . ويعد مســـتوى الرصـــاص فـــي دم الإنسان أكثر المؤشرات البيولوجية لدراسته فيوجد علـــى الأقـــل اتجـــاهين لحركية : الرصاص المتحرك في الأنسجة الرخوة والمترسب منه في الهيكل العظمي والذي تبلغ فترة نصف حياته حوالي ٢٠ سنة كمـــا يـــتركز بالمـــادة الرمادية بالجهاز العصبي المركزي بينما طريق إخراجه الأساســـي بـــالبول وارتفاع تركيزه بالدم عن ٤٠٠ نانوجرام/ ملل ينتشر بجميع أجهزة الجسم بمـــا فيها الجهاز التناسلي مسببا العقم والإجهاض مع موت الأطفال حديثي الولادة.

ويكون الجهاز العصبي والكلى الهدف الأساسي لسمية الرصاص وترتفـــع سميته خاصة بالجهاز العصبي الذي يكون في حالة تطور في الأطفال .

وعلى مستوى الخلية يتداخل مع تخليق البروتين ويثبط عمـــل إنزيمـــات الغشاء والميتوكوندريا بالإضافة إلى تعطيل التخليق البيولوجي للـــهيم محدثـــاً أنيميا ويؤثر على بروتينيات الدم بالكبد والمخ والكلى فانخفاض بروتين الـــهيم في المخ يؤثر على الجهاز العصبي بينما انخفاضه في الكليتين يؤثـــر علـــى مستوى (OH)-Vitamin)-١,٢٥) ودورها الهام في تنظيـــم التمثيـــل الغذائـــي للكالسيوم ، فالرصاص يشبه في صفاته الكالسيوم ويتنافس معه فـــي تنشـــيط الإنزيمات المنظمة كما يحدث نقص في النقل العصبي عن طريق تثبيط عمـــل المواقع الكولونية ويؤدى إلى إعاقة كل من امتصـــاص الدوبـــامين بواســـطة (Synaptosomes) بالإضافة إلى إعاقة امتصاص حمض جاما-أمينو بيوتريك .

وينفذ الرصاص خلال المشيمة مؤديا لتأثيرات ســـلوكية ونقـــص شـــديد بوزن أجنة الفئران الكبيرة التي تعرضت للرصاص في ماء الشـــرب (١٠٠

ميكروجرام / لتر) طوال فترة حملها بالإضافة لوجوده بأنسجة الأجنة طوال فترة الحمل وخاصة بأواخر فترة الحمل .

كذلك فتعرض بيض الفراخ أو الفئران الصغيرة لـه يؤدى لحدوث نزيف في المخ (Cerebral hemorrhage) و(Hydrocephaly) وتشوهات في الجهاز العصبي لصغارهم بينما لم يكن للمادتين رابع إيثيل الرصاص وثالث إيثيل الرصاص أي تأثير تشوهي .

وتعرض الأمهات حديثي الحمل(١٦ يوم) لمعدن الرصاص ولمدة ٨ ساعة / يوميا /٨ أسبوع أدى لإرتفاع مستواه في أجنتهن عن مستواه بالأمهات وبعد مرور ٣ شهور أجهضت الأمهات بدون سبب محدد واضح وهو ما يشير بأن مستواه بدم الأجنة لا يحدده بالضرورة مستواه في دم أمهاتهم إنما يحدده ما يتحرر من المتراكم منه بكبد وعظام الأجنة . فأثبتت الدراسات أنه ينفذ خلال المشيمة وأن الأفراد بالمدن (Urban) يعانون من أرتفاع مستوياته بالدم بالمقارنة بهؤلاء الذين يعيشون في الريف .

وتتمثل أعراض التسمم بالرصاص بصفة عامة في الإمساك ، والإحساس بألم شديد في البطن ( حول وتحت الصرة ) مع قيئ ( Vomiting) عند بدء الألم والمغص مع برودة وشحوب في اللون وغزارة العرق ثم الصداع وضعف عام والآم تشنجية ( Convulsion ) بالمعدة في حين تكون الأعراض المزمنة في صورة انهيار في القوى وتبلد فكري وتخلف عقلي وفقدان القدرة على التركيز مع ضعف الذاكرة مع رعشة وصمم قد يصل الى فقد النطق أو العمى ثم تبدأ أعراض الشلل على اليد اليمنى ثم اليسرى ثم شلل بالمخ . أما بالنسبة للدم فيحتوي على نسبة ٢٠-٤٠ ميكروجرام / ١٠٠ ملل دم أي ما يعادل ٠,٢ - ٠,٤ جزء في المليون وعند وصوله الى ٠,٨ جزء في المليون يؤدي الى تكسير كرات الدم الحمراء و بالتالي نقص في الهيموجلوبين فتظهر الأنيميا و قيئ ومغص كلوي حاد واضطراب عصبي ( صرع وغيبوبة ) لنفاذه من الحاجز الدموي المخي ( Blood Brain Barrier BBB) مما يؤدي لانخفاض في مستوي الذكاء والتفكير والإدراك مع وجود اضطرابات فسيولوجية لتثبيطه بعض الإنزيمات كذلك يعوق التخلص من البوليك كما أن له تأثير سيئ على الأجهزة التناسلية وعملية التكاثر كذلك يؤدي إلى إجهاض ( Abortion) واضطراب في الدورة الدموية بالإناث وولادة أطفال اقل في الوزن حيث لوحظ أن وجود الرصاص بمعدل ٨ ميكروجرام / ١٠٠ ملل دم

بالأم يؤدي لنقص وزن الجنين يعادل ١٩٢ جم ، حيـــث لوحظــت علاقــة واضحة بين زيادة مستوى تركيز الرصاص بأجســـام الأطفـــال وانخفــاض مستوى الذكاء بينهم وضعف الاستجابة للمؤثرات الصوتية والبصرية ، كذلــك لوحظت علاقة واضحة بين مستوى تراكم الرصاص في الأجنة وبين حــالات التشوه الخلقي( Teratogenesis) ، كذلك يؤدي لضعف تخليـــق الـــهيموجلوبين لتأثر إنزيم (Ferro chelatae) فتقف سلسلة ألفـــا بروتيـــن الحديـــدي والمكـــون للهيموجلوبين لاتحاده مع مجموعة السلفهيدريك (SH-) بالأنزيم المسئول عـــن تكون الهيم فيؤدي لفقر دم وضعف التبادل الغازي ، حيـــث يحـــدث التســـمم بالرصاص عندما تبلغ نسبته بالدم > ٨٠ ميكروجرام / ١٠٠ جـــرام أي ٨٠ جزء في المليون فيؤدي لضرر خطر في تركيب الدم وزيادة حمـــض دلتـــا أمينو لوفيلينك و كوبورفيرين III و بروفوبيلينجير ( Profobilinageir) بالبول . ولقد لوحظ في منطقة الخليج العربي كذلك في المغرب العربـــي ( تونـــس- الجزائر-المغرب ) زيادة في مستوى التلوث به نتيجة استخدام أنـــواع مـــن البخور الهندية والكحل ( طلاء لجفون العين ورموشها لدى الإنـــاث ) حيـــث تحتـــوي على نسبـــة عاليـــة من مركبـــات الرصـــاص تتـــراوح بيـــن ٤,٦ -٩١,٨ % فتم عمل مسح طبي لحالات تسمم للأطفال ذو الأعمار المتراوحة بين ستة شهور و حتى عام ( أربعة وعشرون طفل ) حيـــث توفيـــت ســـتة حالات منهم وستة أخرى ظهرت عليهم أعراض التخلف وعدم توافق حركـــي ثم عدم حركة وتأخر في عملية النضج . كذلك يوجد طفـــــل/ ســـتة أطفـــال مصاب بإحدى درجات التسمم بالرصاص .

ولكون مركبات الرصاص العضوية مذيبات للدهون لذا يمتصـــها الجلـــد بسرعة بمجرد ملامستها الجلد ( حيث مركبات الرصاص الغير عضويـــة لا تمتص بالجلد ) وتتخلله بسهوله وتنفذ لتيار الدم ثم تتوزع على الجسم كلـــه في حين لا تنفذ مركبات الرصاص الغير عضوية عنـــد ملامســـة الـــهواء الجوى الملوث بها للجلد في حين تمتص مركبات الرصاص القابلة للذوبـــان في الماء كخلات الرصاص بالقناة الهضمية إلا أن ٨٥-٩٠ % من مركبـــات الرصاص التي تصل للجهاز الهضمي لا تذوب في الماء ويتم التخلص منـــها خارج الجسم مع البراز أما النسبة الباقية منها ١٠-١٥ % فتمتص وتصـــل

بالدم للكبد ثم يعود جزء منها الكبد للأمعاء فـــالصفراء كوسـيلة للإخــراج والتخلص منه .

كذلك يؤدي زيادة نسبة الرصاص بالجسم لزيادة إفراز حمض اليوريـــك بالدم ثم يترسب بالمفاصل والكلى فيؤدي لالتهاب الكلى المزمن ، كما يترسـب بأنسجة العظام فتحل محل الكالسيوم فالعوامل التي تســاعد علــى ترسـيب وتخزين الكالسيوم هي نفسها العوامل المســاعدة علــى ترسـيب وتخزيــن الرصاص بالعظام إلا أنه قد ينفرد من العظام ويعود للدم من جديد ثم تحــدث له إعادة توزيع (Redistribution) بأماكن أخرى كالأسنان أو بالأنسجة الطريــة أو بالمخ .

أما عند وصول نسبة الرصاص في دم الأطفــال إلــى ٠,٦ جــزء فــي المليون فتؤدي إلى تسمم سريع وموت نتيجة لتلف الجهاز العصبي المركــزي ، كما يؤدي لتلف المادة الوراثية وهو ما لا يمكن إصلاحه ومعالجته فينتــج نسل مشوه ومتخلف عقليا وهو ما سيتم مناقشته بشيء من التفصيل فيم بعــد علاوة على ظهور حالات سرطانية كذلك يحدث خلل فــي تكويــن خيــوط المغزل عند الانقسام فينشأ خلل في توزيع الصبغيــات ( الكروموســومات ) حوامل الصفات الوراثية (أي الجينات ) أما عند بلوغ مستوى الرصاص إلــى ٦٠ ميكروجرام /١٠٠ ملل دم فتؤدي لفشل كلوي .

مما سبق يتضح أن تأثير الرصاص ومركباته على الأطفال يكون أوضــح وأكبر وهو ما يعزي لزيادة درجة نشاطهم (Activities) وحركتهم المســتمرة وهو ما يتيح فرصة أكبر وأطول لاستمرار التعــرض (Duration of exposure) لاستنشاق كميات أكبر ، كذلك تعيق مركبات الرصــاص نمــو خلايــا مــخ الأطفال خاصة حديثي الولادة لسهولة تثبيط العديد من الأنزيمــات ، كذلــك انخفاض محتوي جسم الطفل من الدم حيث لوحظ أن تركيز ٨ ميكروجــرام /١٠٠ ملل دم بالأم الحامل يؤدي لولادة أطفال يحتوي دمهم علــى تركـيز أعلى من الرصاص (٢٥ ميكروجرام /١٠٠ ملل) .
كذلك يثبط الرصاص هدم المواد العضوية بالكائنات الحية الدقيقة وزيـادة تركيزه يثبط عملية التمثيل .

يقاس مستوى تلوث الهواء الجوي بالرصاص بعد امتصاصه بمصيدة من خلال امرار تيار هوائي ملوث ثم يقدر بجهاز الامتصاص الذري (Atomic absorption) أو يقاس كروماتوجرافيا حيث تجمع عينة الغبار العالق بجهاز جمع الجسيمات من المرشحات وتحرق عند ٤٢٥ م ثم يذاب المتبقي بعد الحرق ٣٢ ملل فلوريد هيدروجين ثم يضاف ٦ ملل حمض نتريك ثم ١,٥ ملل حمض هيدروكلوريك ويسخن على درجة ١٢٠ م ثم يبخر المحلول على درجة حرارة ٧٠ م ويذاب المتبقي في ٢٥ ملل حمض النتريك ١,٥ عياري حيث يقاس تركيز الرصاص بجهاز الامتصاص الذري ويحسب التركيز بالميكروجرام /م٣ هواء وتصل دقة النتائج إلى ٠,١ ميكروجرام /م٣ . أو تهضم جزئيات الرصاص بعد هضم ورق الترشيح المترسبة عليه بمادة الدايثيازون (Dithiazone) ثم تقاس شدة الامتصاص على طول موجي قدره ٥١٠ نانوميتر .

**حركية سمية الرصاص (Toxicokinetics) :**

يمتص البالغون كمية من الرصاص تتراوح بين ٥- ١٥% عن طريق الغذاء ولا تحتفظ أجسامهم بأكثر من ٥% مما أمتص وهذه النسبة تصل في الأطفال إلى ٤١,٥% في المتوسط ويحتفظون بحوالى ٣١,٨% مما أمتص.

ويتوقف امتصاصه بواسطة الرئة على عوامل كثيرة بالإضافة إلى التركيز مثل حجم الهواء المستنشق يوميا (بهيئة بخار أو ذرات) كذلك حجم الذرات الموزعة في الهواء (فكلما قل حجمها كلما زادت نسبة إحتفاظ الرئة به ولحسن الحظ فإن ٩٠% من ذراته الموجودة بالهواء لا تراكم بها) .

ويتواجد معظم الرصاص الموجود بالدورة الدموية في أغشية خلايا الدم الحمراء أو في الهيموجلوبين وبالرغم من أن تواجده بالبلازما والسيرم غير محدد ويصعب قياسها وتقديرها إلا أنه يشير لإحتمال تسرب جزء من الرصاص يعادل ما تحتويه الأنسجة الرخوة أو نهاية الأعضاء التي تكون أماكن للارتباط وغالبا ما تكون في حالة تعادل بينها وبين ما يوجد في داخل خلايا الدم الحمراء والبلازما .

ويخترق الرصاص المشيمة بحيث يكون مستوي ما يوجد بالحبل الدموي موازى لمستواه في دم الأم والذي يتناقص مستواه بدم الأم تدريجيا

أثناء الحمل ربما بسبب تخفيف مكونات الدم ويتراكم الرصاص في أنسجة الأجنة بما ذلك المخ ويكون متناسبا مع مستواه بدم الأم .

ومعظم التعرض البيئي لمعدن الرصاص يكون في صورة مركبات غير عضوية حتى ولو وجد في الأغذية فالرصاص المضاف إلى غذاء حيوانات التجارب يكون أقل في تفاعله البيوكيمائي من خلات الرصاص بينما التعرض للرصاص العضوي له نموذج لنمط سمى موحد ومعروف .

تأثيراته العصبية السلوكية والتطورية :

تتعرض الأطفال لتركيزات عالية تصل إلى ٨٠ ميكروجرام/ ديسلتر تسبب أمراض في المخ (Encephalopathy) وتتلخص أعراضها فى نسيان أو غيبوبة (Lethargy) وقيء وحساسية وفقد الشهية ودوخة أو دوار مؤديا لفقد المقدرة على توافق العضلات الإرادية مع انخفاض في التنبيه (Consciousness ) والذى قد ينتهي بغيبوبة ثم الموت حيث يري تورم شديد بالمخ نتيجة لخروج السوائل من الأوعية الدموية الدقيقة مصحوبا بفقد في الخلايا العصبية مع زيادة فى الخلايا اللاصقة (Glial cells) فإذا ما حدث الشفاء يكون مصحوبا بالصرع أو التأخر العقلي وفى أحيان كثيرة تحدث أمراض بالعيون أو عمى.

ميكانيكية تأثيره وسمية الجهاز العصبي :

نظرا لتعقد تطور الجهاز العصبي وفرصة تداخل الرصاص في نظام التطور العصبي الطبيعي فقد قسم تأثير الرصاص إلى مجموعتين كبيرتين :

- تأثير مورفولوجي شديد ومؤكد وهو تدهور البرنامج الزمني للإتصالات بين الخلايا فينتج عن ذلك تغيرات في الدورة العصبية كما يحث على التميز المبكر جدا للعقد العصبية التي تهاجر إليها الخلايا حيث تتمركز في مواقعها أثناء تكوين الجهاز العصبي المركزي .
- تأثير فارماكولوجي يتداخل مع ميكانيكية وظيفة النقل بالشبك ويعتقد أنه يحل محل الكالسيوم وأيضا الزنك في الحالات التي تعتمد على الأيونات في نهاية الأطراف العصبية : الشبك (Synapses) فيكون مسئولا عن إعاقة نظم الانتقالات العصبية المختلفة مثل مواقع النقل الكوليني والنورأدرينالينى و (GAB ergic) والدوبامينية وقد لوحظ أن التركيزات الجزئية من الرصاص تعمل على تنشيط إنزيم بروتين كينيز بالشعيرات

الدموية الدقيقة بالمخ والذى يعتمد على الكالسيوم في عمله كمرسل ثـــان في تنظيم عملية الأيض الخلوية فإذا ما حدثت الإعاقة مـــن الرصـــاص تكون النتيجة إنهيار تماسك الحاجز الدموي المخي بالإضافة إلى أنه قـــد يحل محل الكالسيوم في تفاعلات(Calmodulin) المعتمدة علـــى الكالســيوم فيثبط إنزيم (Membrane-bound Na-K ATP ase) ويتداخل مع طاقة الأيـض ورغم أن هذا التأثير عكسي وإزالة الرصاص من المواقع النشطة ممكنـة إلا أنه حتى الآن لا توجد معلومات تشير إلى خفض مستويات الرصــاص في الدم سواء بالإبتعاد عـــن التعـرض أو بواســطة العـــلاج بمســكه مخلبيا(Chelation) فيؤدى لإزالتـــه مـــن المواقـــع الجزئيـــة الحساســـة . ومخ الجنين أكثر المناطق حساسية لتأثير الرصاص لعدم إكتمـــال نمـــو الحاجز الدموي المخي بالإضافة إلى أن خلايا الطلائية الداخليـــة التـــي تحث النمو والتطور وتكون الشعيرات في المخ الغير تام النمو تكون أقـــل مقاومة لتأثيراته عن مثيلتها بالمخ التام النمو لأنها تسمح بوصول السوائل والكاتيونات (كالرصاص) إلى مكونات المخ تحت التكوين بما فـــي ذلـــك خلايا الأستروسيت والأعصاب .

تأثيراته على الأعصاب المحيطة (Peripheral Neuropathy) :

يعتبر تأثيره السام على الأعصاب المحيطيه من نماذج تواجده فـــي جســـم الكائن الحي وخاصة ما يسببه من أعراض بارتخاء القدم والرســـغ(Foot & Wrist drop) بعمال النقاشة المتعرضة له بحكم وظيفتهم . وقد يحـــدث فســـاد (Degeneration) للخلايا العصبية مع إزالة الغشاء الميليني (Demyelintion) بعـــد تآكل وإنهيار خلايا شوان (Schwann) بالإضافـــة لإحتمـــال حـــدوث فســـاد واليريان (Wallerian degeneration) بالنهايات العصبية للساق ومؤخرة الجســـم والأعصاب الحسية أقل تأثراً بالمقارنة بتكوين وعمل الأعصـــاب الحركيـــة التي قد يتأثر عملها وحركتـــها بوجـــوده بـــالدم بمســـتوى يصـــل إلـــى ٤٠ ميكروجرام/١٠٠ ملل .

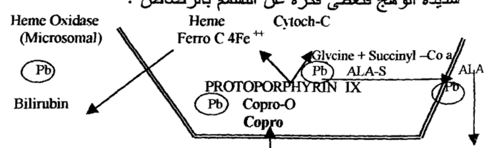
تأثيره على مكونات الدم (Hematological effects) :

يحدث الرصاص كثير من التأثيرات على مكونات الدم كالأنيميـــا حيـــث تكون خلايا الدم الحمراء صغيرة جدا بالإضافة لكونها صبغيـه(Hypochromic)

كما يحدث فى نقص الحديد وزيادة عدد الخلايا الشبكية(Reticulocytes) وتصبغ بصبغة قاعدية نتيجة لتثبيط إنزيم بيريميدين-٥-نيوكليوسيديز فتوجد علاقة عكسية بين تثبيط الإنزيم وتركيزه بالدم فوجد أن المستوى الحرج لتثبيط الإنزيم بالدم (٤٤ ملليجرام/ ١٠٠ ملل بالإضافة إلى العلاقة الموجبة والمؤكدة لتراكم البيريميدين والزنك والبروتوبورفيرين فتثبيط نشاط الإنزيم وتراكم نيوكليوتيد البيريميدين تؤثر علي ثبات وحيوية أغشية خلايا الدم الحمراء بتغير طاقة تمثيل الخلية .

وتنتج الأنيميا عن سببين أساسين:

- الأول : قصر دورة حياة خلايا كرات الدم الحمراء .
- الثاني : عرقلة تخليق الهيم فقصر دورة حياتها يرجع لزيادة هشاشة أغشية جدرانها مصحوبة بتثبيط إنزيم (Sodium- Potassium dependent ATPase) والمعتمد على الصوديوم والبوتاسيوم ،شكل رقم (٤-١) فيوضح مدى تأثيره على الهيم وتخليقه فالإحتمال السائد بأن هذا التأثير ينصب على تثبيط إنزيم (o-Aminolevulinic Acid Dehydrase : ALA-D) مما ينتج علاقة أسيه سالبة بين الإنزيم والرصاص بالدم . كما يعمل الرصاص على خفض نشاط إنزيم (Ferro chelatase) الذي يعمل ويساعد على إدخال أيون الحديد في حلقة البورفيرين أثناء تكوين الهيم وتحل الزيادة في البروتوبورفيرين محل الهيم في جزيىء الهيموجلوبين وعندما تنتشر خلايا الدم الحمراء والمحتوية على البروتوبورفيرين نجد أن الزنك يمسك في منتصف الجزيء في نفس المكان الذي عادة يشغله الحديد ويتميز خلايا الدم الحمراء المحتوية على بروتو بورفيرين الزنك بأنها شديدة الوهج فتعطى فكرة عن التسمم بالرصاص .




شكل رقم (٤-١) : تخليق الهيم والأماكن المتأثرة بالرصاص

ويعتقد أن الإنخفاض في تخليق الهيم يحث على الزيادة في معدل نشـــاط الخطوة الأولى من مسار تكوين الهيم وذلك نتيجة تحكم ( Negative feedback) لإنزيم (Aminolevulinic Acid Syntheses) مما يؤدى إلـــى زيـــادة فـــي إنتـــاج الحمض(Aminolevulinic Acid : ALA) بينما الانخفاض في نشاط ( D – ALA ) يؤدى إلى زيادة الإخراج البولي للحامض . و بتعاطي حيوانـــــات التجـــارب معدن الرصاص مسبقا أدى إلى ارتفاع معدل نشاط إنزيـــم (Hem oxygenase) مؤديا لارتفاع في تكوين البليروبين .

والتغيرات التى تحدث في معدل نشاط الإنزيمات وخاصـــةALA) – ( D بالدم المحيطى وإفراز الحمض في البول لهما علاقـــــة وثيقـــة بالمســـتويات الحقيقية للرصاص في الدم وتخدم كدليل بيوكيميائي مبكر للتعرض .

وحساسية بعض الأشخاص لتأثير الرصاص عى أيض الهيم قد يكون له علاقة بالتشابه الوراثي للهيم فمثلا الجين ( D – ALA ) لـــــه أثنيـــن مـــن الأليلات الشائعة وهما : (D1– ALA) و (D2– ALA) [٢] فيؤديا إلى متشـــابهات بالنظام الإنزيمي ومكونا بذلك ثلاثة من شبيهات الإنزيم (Phenotypes) وهما : (D[11]– ALA) و (D– ALA) [٢-١] و (D– ALA) [٢-٢] .

تأثيره على الجهاز البولي :

منذ القدم وتأثير الرصاص على الجهاز البولي معروف نتيجة التعرض لـــه في الصناعات المختلفة و لكن مع التقدم العلمي والحضاري أدى إلى تراجـــع مثل هذه الأمراض فالتسمم بالرصاص قد يكون حاد ويزول التـــأثير بـــزوال المعدن أو قد يكون مزمن لا رجعة منه .

فتسمم الجهاز البولي بالرصاص يكون أساسا في التغـيرات الوظيفيـــة أو التكوين المورفولوجي بالخلايا الأنبيبة القريبة وتنحصر الأعراض الســـريرية في خفض وظائف الانتقال المعتمدة على الطاقة بما في ذلك ظهور الأحماض الأمينية و الجلوكوز في البول وإنتقال الأيونات .

ويعتقد أن التغيرات الوظيفية ذات علاقة بتأثير الرصاص على التنفـــس والفسفرة بالميتوكوندريا والتى يمكن رؤيتها ميكروسكوبيا كتكوين معقد مـــن البروتين والرصاص يظهر في خلايا الإنابيب البولية على هيئة أجسام معتمـة

متشابهة ومحبة لصبغة الأيوسين وتحتوى هذه الأجسام في منتصفها أجسام أكثر كثافة ويحتوى معقد البروتين على كمية كبيرة من أحماض الأسبارتيك والجلوتاميك و قلة السيستين .

تأثيره على الجهاز التناسلي :

يعتبر الرصاص معدن سام للجاميطات بالذكور وإناث الحيوانات بالإضافة إلى حدوث تشوهات كروموسومية لعمال صناعة البطاريات والمحتوية دمائهم على مستويات منه أعلى من ٦٠ ميكروجرام/١٠٠ ملل . كذلك انخفض عدد الحيوانات المنوية وقل نشاطها وتغير شكلها بالرجال عندما انخفض مستوى الرصاص بهم إلى ٤٠ ميكروجرام/١٠٠ ملل بالإضافة إلى انخفاض بوظائف الغدد الصماء في الخصي .

**٢-تلوث الهواء الجوي بأبخرة الزئبق (Air Mercury Pollution) :**

يبث سنويا من القشرة الأرضية ما يقرب من ٢٧٠٠ - ٦٠٠٠ طن زئبق بالإضافة إلى ما يقدر بحوالي ١٠,٠٠٠ طن أخرى تتولد من المناجم والعمليات الصناعية التى تستخدمه كصناعة لب الورق والصودا الكاوية ولا تتوقف إضافة الزئبق إلى البيئة عند هذا الحد و إنما تتعداه نتيجة وقود الحفريات(Fossil fuels) وإنتاج الأسمنت والتعدين ورماد الاحتراق(Incineration).

ومن الأهمية بمكان هو المعرفة والتمييز بين حالات التعرض الزئبقي فيوجد بصورة غير عضوية (بخاري ومعدني) أو بصورة عضوية ويتحول كل من الزئبق العضوي والغير عضوي بفعل البيئة فيتأكد الزئبق المعدني إلى زئبق غير عضوي ثنائي الرابطة خاصة في وجود المواد العضوية كما بالبيئة المائية ويعتبر هذا التحول هاما حيث دورة الزئبق في محيط الكرة الأرضية ووجود الزئبق في حالته البخارية كمنبع ينساب إلى المحيط الخارجي للأرض وهناك منبع آخر وهو ألكلة الزئبق ثنائي الرابطة وتحوله إلى داي ميثيل الزئبق بفعل نشاط البكتريا اللاهوائى.

وتشمل دورة الزئبق في الكرة الأرضية في بث بخار الزئبق الذي يتحول إلى حالة ذائبة وعلية يتواجد في التربة والماء عن طريق الترسيب وعادة يمكث بخار الزئبق في الجو بين٠,٤-٣ سنوات بينما الزئبق القابل للذوبان تكون مدة ثباته في حدود بضعة أسابيع .

يتم تلوث الهواء به في المناطق الصناعية حول مصانع الأجهزة الطبية والمعملية الخاصة بالترمومترات ومقياس الضغط ومفاتيح الكهرباء العازلة والمصابيح ومصانع السبائك والمفرقعات والمبيدات ومواد التنظيف والتعقيم ومواد الطلاء والملاغم الخاصة بإذابة الفلزات كالذهب والفضة والصوديوم كما يستخدم كعامل مختزل لإذابة الألمونيوم لطلاء النحاس وكملغم للفضة والقصدير لحشو الأسنان .

يستخدم الزئبق طبيعيا من كبرتيت الزئبق ( HgS ) بفصله عن كبريتيت الحديد والزرنيخ والرصاص والزنك كما يبث في الهواء الجوي طبيعيا من حمم ودخان البراكين والمياه الحارة ومياه البحار .

يعد الزئبق الفلز الوحيد السائل علي درجات الحرارة العادية ويتحد مع الأكسجين في وجود الرطوبة والكبريت والزرنيخ .

يعد استنشاق الهواء الملوث بالزئبق عن طريق المجاري التنفسية أكثر خطورة عما لو أمتص خلال الجهاز الهضمي تمتص المركبات اللاعضوية أكثر من المواد العضوية فعند وصول أبخرة الزئبق للحويصلات الهوائية والشعيرات الدموية المنتشرة عليها يتأكسد لأملاح زئبق قابلة للانحلال في الدم عن الأنسجة والبلازما . ومن الصعوبة تحول مركبات الزئبق العضوية إلى لا عضوية بالدم والكبد والكليتين لذا تبقى السموم الزئبقية اللاعضوية في الدم بكميات كبيرة . وحددت هيئة الصحة العالمية الحد الأقصى المسموح منه داخل الجسم لا يتعدى ٠,٣ مللج زئبق / أسبوع .

يتراكم الزئبق في الكليتين والمخ والطحال والجهاز التنفسي حيث تتركز المواد العضوية الزئبقية بالمخ والكبد من مركبات الزئبق اللاعضوية ويتم

إخراج مركبات الزئبق مع البول والبراز والعرق واللعاب واستنشاق الزئبق الملوث للهواء بتركيز ١٢٠٠ ـ ٨٥٠٠ ميكروجرام /م٣ يؤدي لتسمم حاد على الجهاز الهضمي والكليتين ويؤدي لصعوبة في التنفس وسعال وانحلال الدم وتشنج الوجه ورعشة بالأصابع والعين ، أما دخوله عن طريق الفم يؤدي لآلام معوية و قيئ وإسهال و صداع وبول زلالي (Albuminurice) وتورم الغدد اللعابية والتهاب أغشية الفم والمعدة ويتكون باللثة خطوط سوداء وتساقط الأسنان مع ظهور تقرحات .

التسمم المزمن بالزئبق يتميز برعشة وتشنج عصبي مع زيادة إفراز اللعاب ألم بالفم واللثة وتورمها مع نزيف مع تنميل اللسان وصمم وضعف البصر والتهاب الجلد وقد يؤثر على التوصيل العصبي ببطيء الاستجابة وعدم وضوح اللهجة مع ضيق وكدر واكتئاب وخوف وخجل . مركبات الزئبق غير جاهزة الامتصاص بالقناة المعد معوية ولكن عند امتصاصها تتراكم بالكبد والكلى حيث تفرز في البول .

أبخرة الزئبق أكثر خطورة من الأشكال الغير عضوية لأنها تنتشر بسرعة خلال الشرايين ومنها للدم والمخ وهنا تحدث أقصى خطورة .

أما اريلات الزئبق فهي اقل سمية من الأشكال الغير عضوية حيث تنهار وتتكسر إلى مشتقات غير عضوية آما الكيلات الزئبق فهي أكثرها سمية وثبات وبقاء في الأنسجة بتركيزات عالية كذلك فذوبانها في الدهون يعطيها ميل أكثر للأنسجة العصبية .

يؤدي الزئبق لظهور تشوهات في انقسام الخلية وزيادة تكرار كسر الكروموسوم (Breakage's) ربما لاتحاده مع مجاميع السلفهيدريل (S_H) للأنزيمات فتثبط .

وتعد الكائنات الحية عموما حساسة تقريبا لمشتقات الزئبق فبكتريا تثبيت النتروجين بالتربة تحتاج ١٠٠ جزء في المليون قبل أن يحدث لها تأثير حيث أن نسبته بالتربة العادية ٠,٠٠٠٥ جزء في المليون أم البحار والماء العذب

والفينوبلانكتون ( دياتومات ) حساسة جدا للسموم الفطرية الزئبقية العضوية ( ٠,٠٠١ ) فتسبب نقص في التخليق الضوئي بها . وعموما فالعديد من الطحالب والنباتات قادرة على امتصاصه من البيئة المحيطة .

يتحول الزئبق في البيئة من أشكاله المعدنية إلى مشتقات الميثيل والداى ميثيل زئبق بالكائنات الدقيقة ألا هوائية كلوستريديوم (Cholstridum) خاصة في البيئات المائية وهو ما يحدث مع الأسماك الميتة ، أما في النباتات الهوائية فتحدث بتأثير بكتريا البسيدوموناس (Pseudomonas) والفطريات : نيروسبورا (Neurospora) .

كذلك يتحول فينيل الزئبق وميثيل أو ايثيل الزئبق إلى فينول وميثيل أو ايثيل بجانب الزئبق العنصري بواسطة البكتريا الذي يتحول إلى زئبق عضوي مرة أخرى بعد ذلك .

ويعتبر مثيل الزئبق الذي يتراكم حيويا المصدر الرئيسي لتعرض الإنسان من خلال المواد الغذائية أو من خلال التنجيم عن الذهب أو إستخراجه كذلك يوجد الزئبق في التركيبات الصناعية التي تستخدم في علاج الأسنان هذا بالإضافة إلى كل من الماء والهواء والتي تسهم يوميا في إضافة كمية كبيرة يتعرض لها الإنسان ففي معظم المواد الغذائية يتواجد الزئبق بحالة غير عضوية وكميته تحت المستوى الذي يمكن إكتشافه ( ٢٠ ميكروجرام / كج من الوزن الطري) فالأسماك كسمك القرش والسيوف والتونة وأسماك المياه العذبة ومنتجاتها وخاصة بالبحيرات والمجارى المائية الملوثة تحتوى على مستويات أعلى ١٢٠٠ميكروجرام/كج فاستهلاك ٢٠٠ جرام من السمك تحتوى على ٥٠٠ ميكروجرام من الزئبق/كج والتي تعطى ١٠٠ميكروجرام زئبق في صورة مثيل الزئبق وهذه الكمية تعتبر نصف ما يمكن تحمله أسبوعيا (منظمة الصحة العالمية سنة ١٩٩٠) حيث أنه يمتص كلية ويتوزع في أنسجة الجسم المختلفة في غضون أربعة أيام .
وقد ثبت بالأبحاث سمية مثيل الزئبق في أجنة الفئران الصغيرة بمجرد التعرض لمرة واحدة بمقدار ٢,٥ – ٧,٥ ميكروجرام/كج كذلك فعند معاملة رحم إناث هذه الفئران بجرعة تساوى ٠,١ مل بمركب(Phenyl mercuric

acetate) في اليوم السابع من الحمل أو إعطائها هذه الجرعة بالفم في اليـــوم الثامن من
الحمل أدى ذلك إلى حدوث ٩-١٥% أجنة مشوهة على التوالـــي وانحصـــر التشوه في الجهاز العصبي والعينين بالإضافة إلى تشوه الذيل . كمـــا يحـــدث ميثيل الزئبق التشوه في الفئران الكبيرة وتغيرات سلوكية في نسل القردة عنـــد تعرض الأمهات لجرعات تتراوح بين ٥٠ - ٧٠ ميكروجرام / كجم / يـــوم قبل وأثناء الحمل بالإضافة إلى تأثر عملية تكوين الحيوانات المنوية في ذكور الفئران الصغيرة عند تعرضها لمجرد ١,٠ ميكروجرام/كجم من مركب ميثيل الزئبق .

أما بالنسبة للإنسان البالغ فلم يثبت تأثير ضار علية عند تعرضه اليومـــي وعلى المدى الطويل لجرعة تتراوح بين ٣,٠-٧,٠ ميكروجرام/ كج بينمـــا لا تتأثر الإناث فيحتمل حدوث الضرر للحوامل فأمكن الكشـــف عـــن الزئبـــق وتواجده في مشيمة الإنسان وينتقل ميثيل الزئبق إلـــى المـــخ عـــن طريـــق حاملات البروتين فيسرع السيستيئين وصول ميثيل الزئبق إلى المخ ويشـــابه المركب الناتج من اتحاد ميثيل الزئبق مع السيستئين لمركب الميثيونين وهـــو مادة تفاعل لنظام نقل الأحماض الأمينية المتعادلة وتعرض الإنســـان لبخـــار الزئبق يكون عن طريق تركيبات الأسنان حيث تعمل هذه التركيبـــات علـــى تسيب وانفراد بخار الزئبق بالفم وعند إزاحة هذه الحشوة يزداد تسيب الزئبـــق بحدة . كذلك فإن معدل تسيب الزئبق يزداد بزيادة الضغـــط علـــى أســـطح الأسنان عند المضغ أو عند تنظيفها بالفرشاة وطالمـــا انفـــرد الزئبـــق فإنـــه يترسب في أنسجة الجسم ثم يفرز خارجة عن طريق الكلى .

وتعرض الإنسان أثناء عملة لبخار الزئبق يؤدى إلى سمية كل من الجـــهاز البولي والرئة وحدوث إضطرابات في الطمث عند الإناث المتعرضة لمـــدد طويلة تزيد عن ٣ سنوات وتكون مصحوبة بانخفاض في الخصوبة .

كذلك فعند تعرض الإنسان لغذاء ملوث أدى إلى ولادة أطفال بـــها أشـــكال عديدة ومختلفة من التشوه فعند تغذية أمهات باليابان على ســـمك ملـــوث أدى ذلك إلى ولادة أطفال ذوى نقص عقلي مع وجود شلل فهو ذو سمية مؤكـــدة إذا أختلط بسلسلة الغذاء بواسطة الأسماك فتمر أما إلى الإنسان أو قد تنتشـــر

في الغلاف الجوى ثم تعود ثانية القشرة الأرضية أو إلى المسطحات المائيـــة في صورة ميثيل الزئبق عن طريق مياه الأمطار .

أما تحت الظروف القلوية ينفرد ميثيل الزئبق إلى داى ميثيـــل الزئبــق المتطاير وتحت ظروف الأكسدة ( خاصة في وجود الأشعة الفوق بنفسـجية ) ينكسر فينيل الزئبق والكوكس الكيل الزئبق والكيل الزئبق إلى زئبـــق غــير عضوي . أما تحت الظروف اللاهوائية فيتحد الزئبق مع كبريتيد الـهيدروجين لتكوين كبريتيد الزئبق شحيح الذوبان وبتعرضه للهواء حيــث يتحــول إلـــى كبريتات ذائبة يمكن أن تمثل حيويا .

يتم علاج حالات التسمم باستهلاك كمية لبن أو بياض بيض فيؤدي للقــيء الذي يجب أن يتكرر كثيرا ( حوالي ٢٠ مرة ) . كمـــا يتــم العــلاج بعــد امتصاصه بالحقن الوريدي بمركب صوديوم ثيونيت ($Na_2S_2O_3$) ٢–٥ جـم أو ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_4$) بهدف تحويل الزئبق لكـــبريتد زئبــق لا ينحل .

حركية سمية الزئبق ( Toxicokinetics ) :

ترجع سمية الأشكال المتعددة للزئبق إلى حالته الكاتيونيـــة بينمـــا ذوبانـــه وتحوله الحيوي وتوزيعه بالأنسجة يتحكم فيـــها حالـــة الرابطـــة والتكويـــن الأنيوني فيتبخر الزئبق المعدني إلى بخار الزئبق عند درجات حرارة جويـــة كافية وعلية فعظم تعرض الإنسان يكون بالإستنشاق حيـــث يخــترق بخـــار الزئبق أغشية الجهاز التنفسي ويذوب بالدهون ويميل للتأثير على كرات الــدم الحمراء والجهاز العصبي المركزي . ويمتص الزئبق المعدني ببطيء شـــديد خلال القناة الهضمية بمعدل مواز لمعدل تبخـــره وعـــادة لا يكـــون لـــه أي مضاعفات سمية .

وتحتوى الكلى على نسبة من أملاح الزئبق الغـــير عضويـــة أحاديـــة أو ثنائية الرابطة عند التعرض لهذه الأملاح أو الزئبق بينما الزئبـــق العضـــوي يميل إلى الوصول للمخ بنسبة أعلى وخاصة في مؤخـــر الجـــزء الخـــارجي (Posterior cortex) .

أما تخلص الجسم من الزئبق فيكون عن طريق البول أو البراز متوقفـــا على نوع التجهيزة وحجم الجرعة والوقت الذي يمضي بعد التعرض ، فعنــد التعرض لبخار الزئبق يتخلص الجهاز التنفس من جزء بسيط عـــن طريـــق الزفير في حين يكون التخلص الأساسي والسائد عن طريق الـــبراز عندمـــا يتعرض الإنسان للزئبق الغير عضوي . ويزاد إفراز الزئبق من الجسم عـــن طريق البول بمرور الوقت فيفرز ٩٠% من مثيل الزئبق عن طريـــق الـــبراز سواء أكان التعرض حاد أو مزمن ولا يتغير بمرور الوقت .

وتخترق جميع أشكال الزئبق المشيمة وتصـــل إلـــى جنيـــن حيوانـــات التجارب ونظراً لميل الزئبق المعدني للذوبان في الدهون فإن ما تأخذه أجنـــة الفئران الكبيرة من الزئبق المعدني يصل إلى ١٠-٤٠ مرة أعلى مما ينفـــذ إليها من أملاح الزئبق الغير عضوية بالإضافة إلى أن تركيز مركبات ألكيـــل الزئبق في الأجنة تكون ضعف ما يوجد في أنسجة أمهاتـــهن بينمـــا يصـــل مستوى مثيل الزئبق إلى ٣٠ % في خلايا الدم الحمـــراء مقارنـــة بمثيلتـــها بالأمهات وبالرغم من أن لبن الأمهات يحتوى على نسبة بسيطة من تركـــيز الزئبق تصل إلى ٥% فقط إلا أن تعرض الفـــئران حديثـــة الـــولادة يـــزداد بالرضاعة .

التحول الحيوي والإخراج (Metabolic Transformation & Excretion) :

يتأكسد الزئبق المعدني بعد امتصاصه في أنسجة الجسم إلى زئبق ثنـــائي الرابطة كذلك فإن بخار الزئبق الذي يستنشقه الكائن الحي ويمتص في خلايـــا الدم الحمراء يتحول لزئبق ثنائي الرابطة بينما يتحول ميثيل الزئبق لمركبـــات الزئبق الثنائية الرابطة وذلك بكسر الرابطة بين الكربون والزئبق ،

ولا يوجد أي دليل على تكوين زئبق عضوي بأنسجة الثدييات فمركبـــات الأريل تتحول إلى زئبق غير عضوي بصورة أسرع مما يحـــدث بمركبـــات الألكيل ذات السلسة القصيرة . وقد وجد أن فترة نصـــف الوقـــت الحيـــوي لميثيل الزئبق حوالي ٧٠ يوما وبالنسبة لأملاح الزئبق الغـــير عضويـــة ٤٠ يوما في حين تكون بالنسبة للزئبق المعدني أو بخاره ٣٥ – ٩٠ يوما .

التمثيل الخلوي للزئبق (Cellular Metabolism) :

قد يرتبط الزئبق داخل الخلايا بعديد من النظم الإنزيمية بالميكروسومات والميتوكوندريا مسببا ضررا غير محدد أو موت الخلايا لميله الشديد إلى الارتباط بمجاميع سلفهيدريل فيكون ميثيل الزئبق مركبات معقدة وذائبة مع السيستئين والجلوتاثيون في خلايا الكبد ومنها إلى الحوصلة المرارية ثم يعاد امتصاصها بواسطة الجهاز الهضمي .

ومركبات الزئبق العضوية السائلة تمتص في الأجزاء والأنابيب القريبة وترتبط مع مستقبلات خاصة فتثبط انتقال الصوديوم وعند كسر الرابطة بين الكربون والزئبق في الزئبق العضوي ينساب الزئبق الأيونى الغير عضوي .

ويحث الزئبق (Mercuric mercury) على تكوين وتخليق الثيونين المعدني (Metallothionein) بخلايا الكلى ويختلف عن الكادميوم المعدني (Cadmium-metallothionein) بأن ليس له فترة نصف عمر بيولوجى طويلة ويتركز فى ليسوسومات الخلايا الكلوية .

سمية بخار الزئبق :

قد يحدث إستنشاق بخار الزئبق تآكل في الشعب الرئوية والرئة مصحوبة بإرتجافات فى الجهاز العصبي المركزي إذا لم تحدث الوفاة أما التعرض المزمن فيؤدى لظهور أعراض أساسية بالجهاز العصبى المركزى.

والأعراض الأولية عند التعرض لبخار الزئبق تكون غير متخصصة وتسمى بالأعراض الخضرية الواهنة ( Asthenic–vegetative syndromes) أو الزئبقية الدقيقة ( Micro mercurialism ) مع وجود أعراض الوهن العصبي بالإضافة إلى ثلاثة أو أكثر من الصفات الإكلينيكية مثل الرجفة وتضخم الغدة الدرقية وزيادة أخذ اليود المشع بالغدة الدرقية ونبض متذبذب منخفض (Tachycardia) و (Dermographism) والتهاب في اللثة وزيادة الروال(Gingivitis) وتغيرات بالدم وزيادة في إفراز الزئبق في البول ومع زيادة التعرض تصبح الأعراض أكثر وضوحا بدءا بارتجاف عضلات الأصابع وجفون العين والشفاه وإنتهاءا بحركات مرتعشة ثائرة في الأطراف

مصحوبة بتغيرات في الشخصية والسلوك مع فقد الذاكرة وإحباط شديد وقد يصل للهلوسة .

### ٣- تلوث الهواء الجوي بأبخرة النيكل Air Nickel Fumes Pollution

يتم تلوث الهواء الجوي بأبخرة النيكل المتصاعدة من مداخن مصانع تنقية المعادن ومصانع الطلاء الكهربي كذلك أبخرة كربو نيل النيكل ( $Ni\ CO_4$ ) أو تصاعد غباره عند التنقية كذلك من مداخن مصانع عمل السبائك المختلفة أو بأتربة مسحوق النيكل المستخدم كعامل مساعد في كثير من التفاعلات الكيميائية كهدرجة الزيوت لعمل الدهون الصلبة أيضا مداخن مصانع البطاريات والساعات لطلاء المينا .

يحتوي الجسم على ١,٦ -٢٥ ميكروجرام خاصة مع أحماض النواة ومصل الدم وفي صورة بروتين معدني (Nicklo plasmine) وينشط النيكل بعض الإنزيمات في الجسم مثل الثيروسينيز كواتريم (أ) سينثيتيز ودي أوكسي ماربونيوكليز والتربسن والأرجنيز .

زيادة تركيز النيكل بالجسم يؤدي لظهور الأعراض كثاليل حمراء بين الأصابع مع أكلان والم وتورم خاصة بالجو الحار وقد تمتد للرسغ والساعدين والصدر والوجه ثم تقيح وتقرحات وإفرازات بها كما يلاحظ طعم معدني بالفم مع فقد النشاط البدني والعقلي تدريجيا زيادة تركيزه في حين أن نقصه يؤدي لتخلف النمو وفقر الدم وضعف التكاثر وزيادة نسبة الوفيات وقصور بالكبد لضعف عمليات الأكسدة فينخفض مستوى الجلوكوز - ٦ فوسفات والمالات والأيزوسيترات .

### ٤- تلوث الهواء الجوي بالكادميوم Air Cadmium Fumes Pollution

ويستعمل الكادميوم أساسا في جلفنة الأسطح والطلاء الكهربائي نظر لصفاته التى لا تخدش (Non corrosive) كذلك يدخل في تكوين الدهانات والبلاستيك بالإضافة لاستعماله كمادة للقطب الموجب في بطاريات النيكل -

والكادميوم كما يعتبر الكادميوم ناتج ثانوي من المناجم وصهر الزنك والرصاص والتى تكون المصدر الأساسي للتلوث البيئي فيتواجد بمعدل ٠,٠٥ ميكروجرام / م٣ ويحتوى الهواء في الأماكن الغير ملوثة على ما يقرب من ٠,٠١ميكروجرام / م٣ في حين تحتوى اللحوم والسمك والفاكهة على ٥٠ ميكروجرام / كجم أما الحبوب فتحتوى على ١٠ – ١٥٠ ميكروجرام / كجم وأكثر أعضاء الحيوان احتواء على معدن الكادميوم هي الكبد والكلى بينما تشكل الأصداف البحرية المصدر الأعظم منه فتصل ١٠٠–١٠٠٠ ميكروجرام / كجم حيث تمتص من المياه التى تتواجد بها ثم تمسكه مع الببتيدات وتقدر الكمية اليومية التى تدخل جسم الإنسان من الغذاء والماء والهواء في أمريكا الشمالية وأوروبا بحوالي ١٠ – ٤٠ ميكروجرام ويصل ما يمتص منه عن طريق الجهاز التنفس إلى ١٥–٣٠% بأماكن التعرض المهني بينما الأفراد الذين لا يتعاملون معه مهنيا يصل لهم عن طريق السجائر والدخان فتحتوى السيجارة على ١– ٢ ميكروجرام يستنشق منه أثناء التدخين ٠,١ –٠,٢ ميكروجرام . ويقوم النبات بامتصاصه أكثر من آي معدن آخر وهناك عوامل عديدة تساعد على تواجده في التربة من أهمها ما يتساقط من الهواء(Fallout) والموجود في مياه الري بالإضافة لمخصبات الفوسفات والمحتوية عادة على ٢٠ ملليجرام / كجم هذا علاوة على الرواسب الطينية فيحتوى على ١٥٠٠ ملليجرام / كجم مادة الجافة .

فقد وجد أن الفئران الكبيرة والصغيرة التى عوملت بتركيز ١٠٠ جزء في المليون في ماء الشرب أثناء فترة الحمل قد أدى إلى تركيزه في المشيمة مع قلة مستويات الزنك في الأجنة . وقد يرجع سبب ذلك لحث المعدن على الارتباط مع البروتينات المعدنية بأنسجة الأم والمشية على السواء وينتقل ببطيء من الأم إلي جنين الفئران الكبيرة مع ظهور تركيزات عالية في المشيمة عما في كل من أنسجة الأم والجنين نتيجة لاحتفاظ المثيونين المعدني بأنسجة الأم والمشيمة فيقل نقلة للجنين فيعتبر الكادميوم عنصر سام للمشيمة في الحيوانات المتعرضة لجرعة حادة تحت الجلد ٢٠ نانومول فتحدث نزيف في الكلى وغدة الأدرينالين بالفئران الكبيرة الحامل مع حدوث موت موضعي في المشيمة مصحوبة بموت كل من الأم والجنين فسمية المشيمة مسؤولة عن موت أجنة الفئران الكبيرة عند معاملتها باليوم الثامن عشر من الحمل حيث تعمل المشيمة على تراكم الكادميوم كوعاء يقوم بمنع حركته إلى الجنين

ويكون ضار جدا له بالرغم من أن المشيمة تأتى في المرتبة الثانية بعد الكبد في وجود هذا المعدن بها فيحدث التسمم موت موضعي وبالتالي طرد الجنين.
أما بالنسبة للإنسان إن لم يكن من المدخنين فيكون تعرضه عن طريق الغذاء لتلوث الحبوب والأصداف البحرية وكبد وكلى الحيوانات الملوثة بالكادميوم والأخيرة يكون بها أعلى تركيز فتركيزه بدم البالغين والذين لم يتعرضوا له عادة لا تزيد عن ١ ميكروجرام /DL .

وتدخين السجائر هو المنبع الأساسي لتعرض الأمهات بما يعادل ١٥-٣٠ % استنشاقه وامتصاصه ويؤدى لصغر حجم الأطفال حديثي الولادة مع وجود تكلس في المشيمة .

ويوجد اتجاهين أساسين لسمية المشيمة :

- الأول هو السمية المباشرة للتعرض له
- الثاني هو عملية الدفاع الخلوي في المشيمة لمنع حدوث السمية فبعض هذه العمليات في الاستجابة أو الدفاع تتغير مثل نقص نقل الأحماض الأمينية أو الانخفاض في نشاط إنزيمات :

- إنزيم سكسينيك ديهيدروجينيز ( Succinate dehydrogenase)
- جلوكوز-٦-ديهيدروجينيز (Glucose -6-dehydrogenase)
- جلوتاثيون بيروأكسيديز ( Glutathione peroxidase )

كل هذا مع التغير في البناء الدقيق (Ultrastructure) للمشيمة ومن وسائل الدفاع الخلوية للمشيمة أن كل من جزئيات الجلوتاثيون والمثيونين المعدني لهما ميل للارتباط مع الكادميوم فيصبح الكادميوم المرتبط غير سلم بالنسبة للمشيمة كما تستطيع المشيمة تخليق الجلوتاثيون بينما يتواجد إنزيم جلوتاثيون بيروأكسيديز(Glutathion peoxidase) في الخلايا وخارجها مما يعمل على عدم تسممها به لإنتاج ناتج التمثيل الغذائي(٦-ketoprostaglandin) لمادة Prostacyclin

وعند تواجد مادة المثيونين المعدني خارج الخلايا كبروتين غني بالسيستئين ذو ستة مواقع للارتباط بالمعادن و يعمل على حماية الخلايا من سمية المعادن أما عند تركيزه في النواة فإنه يساعد على حماية حمض الديزوكسي نيوكليك من تأثير عملية الأكسدة .

حركية السمية (Toxicokinetics) :

يعتبر امتصاص الكادميوم عن طريق الجهاز الهضمي قليل نسبيا (٥-٨% ) إذا ما قورن بالامتصاص عن طريق الجهاز التنفسي ويكون الامتصاص أعلى عندما يقل محتوي الغذاء من الكالسيوم والحديد مع قلة البروتين فيعمل نقص الكالسيوم الغذائي على حث تخليق الكالسيوم المرتبط مع البروتين وهذا بدوره يسرع من امتصاص الكادميوم . فالنساء ذات مستوى الفريتين المنخفض يتضاعف عندها الامتصاص الطبيعي لمعدن الكادميوم أما وجود الزنك فيعمل على خفض امتصاصه نتيجة الحث على إنتاج المثيونين المعدني .

وينتقل خلال الجسم عن طريق الدم بارتباطه بكرات الدم الحمراء وجزئيات البروتين عالية الوزن الجزيئي خاصة ألبيومين البلازما وقد ينتقل جزء بسيط منه بواسطة الثيونين المعدني . ويصل مستواه في دم الإنسان البالغ قليل التعرض له لأقل من ١ ميكروجرام / dl بينما بحديثي الولادة أقل من واحد ملليجرام بالجسم فالمشيمة تقوم بتخليق المثيونين المعدني كحاجز يمنع وصول الكادميوم من الأم للجنين أما إذا كان تعرض الأم مرتفع فتكون النتيجة وصوله للجنين . ولا يتعدي ١ ميكروجرام لكل كيلو جرام من لبن الأمهات في الإنسان والأبقار ويستمر وجوده في جسم الكائن الحي لعدة سنين ويتراكم أساسا في الأنسجة الرخوة خاصة الكلى .

السمية الحادة ( Acute toxicity ) :

تحدث السمية الحادة نتيجة تعرض الجهاز الهضمي لتركيزات عالية منه في المشروبات (١٦ ملليجرام /لتر) والأغذية الملوثة بينما استنشاق أبخرة ملوثة به تؤدى لالتهاب رئوي وتليف الرئة أما عند التعرض لتركيزات قليلة فتتلخص الأعراض المزمنة في أمراض رئوية وتورم بالجسم مع قصور مزمن بالجهاز البولي وتظهر تأثيرات بالأوعية الدموية والهيكل العظمى .

تأثيره المزمن لأمراض الرئة ( Chronic Pulmonary disease) :

تتوقف السمية على الوقت ومستوى التعرض وترجع عدم كفاءة الرئة في القيام بوظيفتها إلى الالتهابات الشعبية وتقدم التليف خاصة بالجزء السفلي

والتى تؤدى بدورها (Emphysema) مما يؤدى في النهاية إلى صعوبة التنفـــس وقصور بكفاءة الرئة فتقرحات وموت موضعي وتتفرد الإنزيمات ولا يمكـــن إصلاح الضرر الذي يلحق بالغشاء القاعدي للحويصلات الهوائية كذلك فقـــد يؤدى لنقص في نشاط(١–antitrypsin ) وربما ذلك هو سبب التسمم الرئوي .

تأثيره على سمية النفرونات ( Cadmium Nephrotoxicity) :

تحدث السمية بالأنابيب البولية القريبة فيزداد ظهور معـــدن الكـــادميوم و الـــبروتين(Proteinuria) والأحمـــاض الأمينيـــــة (Amino aciduria) و الجلوكوز(Glucosuria) والبر ولين في البول مع انخفاض في إعادة امتصـــاص الفوسفات .

ويصل مستوى تركيز الكادميوم الحرج في قشـــرة الكلـــي (Renal cortex) والذى ينتج قصور في الجهاز البولي فـــي ١٠% مـــن الأفـــراد إلـــى ٢٠٠ ميكروجرام/جرام بينما يصل ٣٠٠ مللبجرام/جرام فى٥٠% من الأفراد ويتبع مستوى الكادميوم في كل من الكبد والكلى نمط موحد فيصل متوسط مسهـــتواه بالكبد ٦٠ ميكروجرام/جم بينما يصل بالكلى إلى ٣٠٠ مللبجرام / جم.

دور الميتالوثيونين في سمية الكادميوم

قد يحدث تراكم للكادميوم في الكلى دون حدوث أعراض ســـمية ظـــاهرة ويرجع السبب لتكوين مركب من الكادميوم والثيونيـــن أو الميتـــالوثيونين ذو الوزن الجزيئي المنخفض ويتميز الميتالوثيونين بتكوينـــه مـــن ٣٠ % مـــن الحمض الأميني سيستئين ( Cysteine) وغياب الأحماض الأمينية الأروماتيـــة ومحتواه الكلى من الأحماض الأمينية يصل ٦١ % . وعندما يتحـــد معـــدن الكادميوم مع الميتالوثيونين يصبح غير سام حتى مستوى معيـــن وبارتفـــاع مستواه عن الحد الحرج يصبح ساما والعوامل المحددة لمســـتواه منفـــرد أو مرتبطا مع الميتالوثيونين ليست واضحة تماما فأثبتت التجـــارب أن تكـــرار الحقن بجرعات منخفضة من الكادميوم والميتالوثيونين لمدة عدة أســـابيع أدت لسمية مزمنة بالجهاز البولي لا يمكن الرجوع عنها كذلك وجد أن زرع كبـــد من فئران تعرضت للتسمم به إلي فئران لم تتعرض له أدى لحـــدوث مـــوت موضعي بجهازها البولي وهو ما يؤدى للاعتقاد بالانفراد البطـــيء لمركـــب الكادميوم والميتالوثيوتين من الكبد المنزرعة والأنسجة الرخوة الأخرى وعليه

يصبح ساما في الجزء الطرفي للجهاز البولـــي بينمـا كلوريـد الكـادميوم وبتركيزات أعلى لا يحدث أي تسمم في نفس هذا الجزء .

انعكاسية تأثيراته البولية ( The Reversibility of Renal effects ) :

يحدث للأفراد المعرضة مهنيا لمعدن الكادميوم قصـور فـي وظـائف الأنابيب البولية ولا يرجع لحالته الطبيعية ويصاحبه بمرور الوقت ارتفاع فـي كرياتينين السيرم مما يشير لحدوث مرض الكبيات المتقـدم (Glomerulopathy) حتى ولو أمكن عدم التعرض لهذا المعدن لمدة عشرة سنوات .

تأثيره علي النظام الهيكلي ( The skeletal System ) :

تؤثر سمية الكادميوم على التمثيل الغذائي للكالسيوم فـالأفراد المصابـة بالقصور البولي تفرز كم مرتفع من الكالسيوم نتيجة زيادة فقد البـول ولكـن بحالات التعرض المزمن يقل إفـراز الكالسـيوم عـن المسـتوي الطبيعـي فالتغيرات التى تحدث في الهيكل العظمى قد تكون ذات علاقة بفقد الكالسيوم وتشمل ألم في العظام وتورمها (Osteomalacia) وقد يصـاحب ذلـك تثقـب (Osteoporosis) كأعراض ثانوية للتعرض إنما الأساس هو ما يحدث بالكلى .

كذلك فوجود ( $B_2$-Microglobulin) ونسبة إعادة الامتصاص في الأنـابيب البولية تشير لحدوث تأثيرات في العظام كنتيجة أساسية للاضطرابـات فـي التمثيل الغذائى لفيتامين د وهرمون الباراثيرويد ( Parathyroid ) .

هذا بالإضافة إلى الاقتراح بأن وجود الكادميوم في خلايا الجزء الطرفـي للأنابيب يؤدى لنقص في وظيفة هذه الخلايا يتبعها انخفـاض تحويـل ( ٢٥ (OH) فيتامين د إلى فيتامين د ( ١,٢٥(OH) وهذه بالتالي تؤدى لانخفاض في امتصاص الكالسيوم مع نقص في التكوين المعدني للعظام والأخـيرة تسـبب الورم (Osteomalacia) .

تأثيره على الضغط والأوعية القلبية (Hypertension & Cardiovascular effects):

يعتبر معدن الكادميوم سببا هامـا لارتفـاع ضغـط الـدم فـي الأفـراد المعرضون له خاصة أثنـاء الانقبـاض (Systole) وليـس أثنـاء الانبسـاط (Diastole) أما في الفئران فوجد أن تأثيره يتلخص في :

- خفض الفوسفات ذو الطاقة المرتفعة والمخزنة بعضلات جدار القلب .

- خفض في الانكماش والإنبساط :مطاطية عضلة القلب (Myocardial) .
- اختفاء الإثارة في نظام التوصيل بالقلب .

وقد وجد أن الفئران التى أضيف إلى غذائها النحاس والسيلينيوم والكادميوم أصيبت بانخفاض ملحوظ في إنزيمات :

- جلوتاثيون بيروكسيديز بسيتوسول القلب .
- ديسميوتيز (dismutase) .
- سوبر أكسيديز (Saperoxidase)
- كتاليز (Catalase)

مما يشير إلى أن ميتوكوندريا القلب هي المكان الذي يحدث به التقرحات والضرر البيوكيميائي التى يسببها في عضلات جدار القلب .

تأثيره المسرطن ( Carcinogenicity ) :

وضعت الهيئة العالمية لأبحاث السرطان (International Agency for Research on Cancer) الكادميوم كمادة مسرطنة في كل من الرئة والبروستاتا بالأفراد المعرضة مهنيا له خاصة المشتغلون بصناعة البطاريات الداخل في تكوينها النيكل والكادميوم أما في حيوانات التجارب فقد ثبت قوة الكادميوم كمادة مسرطنة فحقن الفئران تحت الجلد بمركبات الكادميوم ككلوريد أو أكسيد أو فوسفات أو فوسفيد الكادميوم حيث تكونت أورام موضعية ( Local sarcoma) .

### ٥- تلوث الهواء الجوي بالمنجنيز : Air – Manganese Pollution

يحدث تلوث الهواء الجوي بأبخرة المنجنيز المتصاعدة من مداخن أفران صهر المنجنيز أو عند إضافته منصهرا للحديد بمصانع الحديد لمنع تكون أكاسيد وكبريتدات الحديد وإعطاءه الصلابة والمرونة في نفس الوقت . أو عند استخدامه في إزالة الألوان الناتجة من أثار الحديد بمصانع الزجاج حيث يقوم الزجاج ( سيليكات المنجنيز ) بإزالة اللون الأخضر والخاص بالحديد من الزجاج المنصهر ، كذلك تبث أبخرته من مصانع البطاريات والفخار والمطابع ( كلوريد المنجنيز وسلفات المنجنيز ) أو من استخدامه كمطهر أو عامل مؤكسد ( برمنجات البوتاسيوم ) .

وعند استنشاق أبخرته ووصولها للدم تبـــدأ ظـــهور أعـــراض التســم كاسترخاء (Relaxation) وميل للنوم وأرق وتشنجات بعضلات الأرجـــل مـــع عدم التحكم في الحركة أثناء السير مع ضعف وتصلب الأطـــراف وظـــهور حركات لاإرادية كرعشة بالأيدي والأرجل والجذع والرأس واندفاع الجســـم كله للأمام أو الخلف وزيادة اللعاب وانسيابه من الفم والضحك والبكاء الشـديد مع ثورة وغضب ثم ضحك وهكذا . أما أعراض التسمم الحاد في صـــورة خرس وصعوبة في البلع وضعف جنسي .

وبالرغم من أهمية المنجنيز في تكلس الهيكل العظمى وضرورية تواجـده في جميع الكائنات الحية فيدخل كعامل مساعد فـــي عديـد مـــن التفـــاعلات الإنزيمية وخاصة في عملية الفسفرة والكوليسترول وتخليق الأحماض الدهنيـة إلا أنه يسبب نقص في توافق حركة العضلات الإرادية في الأجنـــة لحـــدوث تشوه بالأذن الداخلية بكثير من الحيوانـــات كـــالفئران الصغـــيرة والكبـــيرة وخنازير غنيا والكتاكيت.

وبالرغم من تواجده في الهواء وفى معظم الموارد المائية إلا أن المهم هـــو أخذه مع الأغذية المختلفة كالخضراوات والجزء الخضـــري مـــن الحبـــوب والفاكهة والمكسرات والشاي وبعـــض البـــهارات تكـــون غنيـــة جـــدا بـــه فيتروواح متوسط ما يأخذه الإنسان يوميـــا ٢-٩ ملليجـــرام وتمتـــص القنـــاة الهضمية ٥% وينتقل المنجنيز في البلازما مرتبطا مع($B_1$-globulin) ويعتقـــد أنه ترانسفريتين ثم يتوزع بأنحاء الجسم ويتركز في المتيوكوندريـــا خاصـــة بالبنكرياس والكبد والكلى والأمعاء أعلى الأنسجة احتواء عليه .

ويعتبر نصف عمره في الجسم هو ٣٧ يوما . ويخترق المنجنيز بســـهولة الحاجز الدموي المخي ونصف الوقت الذي يتواجد في بالمخ يكون أطول مـــن نظيره في أنسجة الجسم كلها .

وطريق الإخراج الأساسي هو البراز نتيجة لإزالته في الحويصلة المرارية ثم إعادة امتصاصه بالأمعاء مما يشير إلى أن الكبد ونظام الجهاز الـــــهضمي لها دوراً هاما في إخراج ما يزيد عن حاجة الجســـم وعليـــة تقـــل الســـمية الجهازية عند التعرض عن طريق الفم أو الجلد .

ويستخدم المنجنيز في عمل سبائك الحديد الصلب والبطاريات الجافة وأسلاك الكهرباء والسيراميك والكبريت والزجاج والأصباغ والمخصبات بالإضافة إلى أعمده اللحام والمواد المؤكسدة علاوة على إضافتها إلى غذاء الحيوانات فالتعرض الصناعي السام عن طريق الاستنشاق ويكون المنجنيز بصورة ثنائي الأكسيد وخاصة في المناجم يسبب نوعين من الأعراض :

- الأولى : التعرض الحاد والمسبب لالتهابات رئوية تصل بالأشخاص المهنيين إلى ٣٠ مره أكثر مما يتعرض له الأشخاص الطبيعيين ويؤدى إلى وجود تهتكان في طبقة خلايا الإبيثيليوم بالجهاز التنفسي يتبعها تزايد للأنوية الوحيدة (Mononuclear proliferation)
- الثانية : أكثر خطورة لحدوث الأمراض نتيجة التعرض المزمن واستنشاق ثانى أكسيد المنجنيز لمدة تزيد عن سنتين وتشمل هذه الأعراض الجهاز العصبي المركزي وعدم الاتزان مصحوبة بعدم القدرة على المشي وإضرابات في الكلام وسلوكيات إجبارية قد تصل إلى الجري والعراك والغناء فإذا ما استمرت تتكون أعراض (Parkinson like Syndrome) . يؤدى زيادة امتصاص المنجنيز بطريق الفم إلى نقص شديد في الحديد مرجعه اختلاف الحساسية بين الأفراد .

كما يحدث تلوث الهواء الجوي بأبخرة الكادميوم الناتجة من أكسدته بالهواء أو عند تفاعله البطيء مع بخار الماء وفي الجو المحيط بمداخن المصانع الخاصة بالسبائك أو عند اللحام بأسياخ الحديد كذلك مصانع البطاريات والطلاء كمانع للصدأ بالرش أو الترسيب الكهربي أو أثناء طلاء المنشآت المعدنية بلون فضي لامع وأماكن استخراجه ( Zinc ores ) والمناجم كما يستخدم في قضبان التحكم في المفاعلات الذرية ومادة PVC .

يؤدي استنشاق الهواء الملوث بأبخرة الكادميوم لإثارة الأغشية المخاطية المبطنة للقناة التنفسية والحلق مما يؤدي لسعال متكرر وتهيج أنسجة العين وزيادته عن الحد المسموح به تؤدي لجفاف الحلق وصداع وغثيان وقيئ وإسهال ودوار وهبوط في القلب مع ارتفاع حرارة الجسم ورعشة وتنتهي بتورم مع اختناق يؤدي للموت .

التعرض المتكرر ( Repeated Exposure ) يؤدي إلى توتر شديد وموت مبكر أما التسمم المزمن فيكون بصورة انتفاخ بالرئة وتهيج مستمر بالأنف والحلق وفقد حاسة الشم وتلف العظام ( مرض Eti – Eti ) .

يتخلص الجسم من الزيادة منه بإفرازه بالبول عن طريق الكليتين ويصاحب إفراز زلال ذو وزن جزيئي منخفض ( يترسب في البول بحمض تراى كلوروأستيك أو سلفوتيليك ) كدليل على التسمم المزمن بالبول . وتعرض الكروموسومات له يؤدي لتشوهات تنتهي بسرطان الرئة .

يعد تواجده في البيئة كملوث خطر علي البيئة لسهولة امتصاصه بكثير من النباتات والحيوانات وبتركيزات عالية ويتركز بأنسجتها ، كما يتداخل مع البروتينات ذات الوزن الجزيئي المنخفض والميتالوثيونين فيتراكم بالكبد والكلى والأعضاء التناسلية .

## ٦- تلوث الهواء الجوي بالزرنيخ : Air – Arsenic Pollution

يتلوث الهواء الجوي بأبخرة ( Fumes) ، وغبار (Dusts) الزرنيخ الغير عضوي أو بغاز الأرسين ( هيدريد الزرنيخ ) أو غبار المواد الزرنيخية العضوية ، كذلك جزئيات السمو م الزرنيخية الزراعية ( كمبيدات الحشائش والأعشاب والحشرات مثل زرنيخيت أو زرنيخات الرصاص أو الكالسيوم وثيو وزرنيخات النحاس أو جسيمات ثالث وخامس أكسيد الزرنيخ والمستخدم في دباغة الجلود الحيوانية ووقاية الأخشاب أو كمطهرات للمواشي والأغنام أو مواد الدهان ( زرنيخ ورصاص منصهر ) كما يستخدم في رفع قساوة الفلزات وصناعة السبائك ويتأكسد لأندريد الزرنيخ المستخدم كمادة أولية لأنتاج العديد من المركبات الزرنيخية الأخرى والحد الأقصى المسموح بتواجده في الهواء (MACwz ) هو ٠,٠٠٠٥ مللجرام / م٣ هواء ( ٥ مللجرام /م٣ هواء ) .

توجد عدة أشكال للزرنيخ فهو من أصعب المعادن للتعرف عليه نتيجة لكونه معقد كيمائيا فيوجد منه مركبات عديدة ثلاثية التكافؤ كثالث أكسيد الزرنيخ و زرنيخيت الصوديوم و ثالث كلوريد الزرنيخ أو خماسي التكافؤ مثل خامس أكسيد الزرنيخ و زرنيخات الرصاص وزرينخات الكالسيوم . كذلك المركبات الزرنيخية العضوية فقد تكون ثلاثية أو خماسية التكافؤ أو قد تتواجد كنتيجة لعملية الميثلة الحيوية (Biomethylation) بواسطة كائنات التربة والمياه العذبة ومياه البحار . وينتشر توزيعه في أرجاء عديدة من الطبيعة ففي البيئة يكون الزرنيخ خماسيا إلا تحت بعض الظروف المختزلة مثل ماء الآبار العميقة حيث قد يتواجد الزرنيخ ثلاثيا .

ويبث وينفرد الزرنيخ الغير عضوي للبيئة من عدة منابع (Anthropogenic) تتضمن الصهر الأولى لمعادن النحاس والزنك والرصاص بالإضافة إلى صناعة الزجاج حيث يضاف الزرنيخ للمواد الخام فقد وجد أن تركيزه في هواء المناطق القريبة من أماكن صناعة النحاس قد وصلت خلال ٢٤ساعة إلى ١ميكروجرام/ متر$^{٣}$ بينما في الأماكن البعيدة لم يتعدي ٠,١ ميكروجرام/ متر$^{٣}$ أما بمياه الشرب فيتراوح بين ٥- ٥٠ ميكروجرام / لتر وقد يزداد تركيزه بمياه الشرب من العيون المعدنية الطبيعية فوصل باليابان ١,٧ ملليجرام /لتر بينما في غر ناطة والأرجنتين يصل التركيز إلى ٣,٤ ملليجرام وبالآبار الارتوازية إلى ١,٨ ملليجرام / لتر . كذلك يحتوى الغذاء مثل اللحوم والخضراوات على مستوى معين من الزرنيخ ففي الولايات المتحدة يحتوى الغذاء اليومي عادة على ٠,٠٤ ملليجرام /يوم في حين قد يصل إلى ٠,٢ ملليجرام/ يوم عند احتواء الغذاء على أغذية بحرية (الأصداف).

وعموما فإن مجموع ما يحصل عليه الإنسان يوميا عند التعرض الصناعي عادة لا يصل إلى ٠,٣ملليجرام وكما سبق يتعرض الإنسان للزرنيخ عن طريق الماء أو الغذاء [ الأصداف حيث تحتوى على كمية كبيرة منة في صورة مركبات عضوية كأحماض الميثيل والداي ميثيل زرنيخ بالإضافة إلى بيتامين و كولين و فوسفوليبيدات الزرنيخ ( . Arsenobetaine *Arsenocholine & Arsonium phospholipids*) وقد يحدث التعرض للزرنيخ خلال التدخين بالرغم من أنه في الآونة الأخيرة أنخفض محتوى الزرنيخ بنبات

الدخان كذلك يحدث التعرض للعمال المشتغلين بصناعة المعادن وبإنتاج المبيدات المحتوية على الزرنيخ علاوة على احتواء بعض العقاقير عليه .

ويمتص الزرنيخ عادة خلال الجهاز الهضمي والجهاز التنفسي بينما تفرز معظم الجرعة في البول في حدود يومين ونظر لسرعة تخلص الجسم منه فإن مستواه في الدم يشير إلى التعرض الحديث فلا يصل تواجده في الدم لحالة ثابتة إطلاقا .

وقد لوحظت تأثيراته الضارة بكثير من النظم العضوية بما فيها الجلد مسببا السرطان عند التعرض له بطريق الفم والجهاز التنفس مسببا سرطان الرئة كذلك تأثيراته في كل من الجهاز الهضمي والعصبي والقلب ومحتوى الدم بالإضافة لحدوث كسور في الكروموسومات ولكنه لا يؤدى لحدوث طفرات (Point mutations) كما يؤثر على الجينات التى تنظم نمو الخلية وبطريقة غير مباشرة يؤدى لحدوث السرطان ووجود الزرنيخ في الماء بمعدل ٢٠٠ ميكروجرام / لتر/ سنة في البنغال أحدث (Hyper & Hypo pigmentation) وزيادة القرنية (Hyperkeratosis) بالكفين وبطن القدمين .

وينفذ معدن الزرنيخ خلال المشيمة ويحدث تشوهات في كل من الجرذان والفئران الصغيرة حيث كان مثيل الزرنيخ أقل في تأثيره التشوهي عن الزرنيخ الغير عضوي في حين كان الزرنيخ الثلاثي أكثر قوة في أحداث التشوهات عن الزرنيخ الخماسي نتيجة لاختلاف السمية بينهما وليس لاختلاف حركية المشيمة (Pharmacodynamic) فينفذ معدن الزرنيخ خلال المشيمة بالأمهات الحامل واحتواء كبد ومخ الجنين على حوالي ٠,٧٤ ، ٠,١٥ ، ٠,٠٢٢ ملليجرام على التوالي من ثالث أكسيد الزرنيخ /١٠٠جرام أنسجة الرطبة . كذلك حدث كثير من التشوهات في الأطفال حديثي الولادة مع زيادة في الشذوذ الكروموسومي لعاملات تعرضن لتركيز عال بمصنع للنحاس بالسويد بينما حدث إجهاض لعدد كبير من النساء المتواجدة على بعد ٥٠ كم من هذا المصنع وزيادة حدوث التشوهات وتكرار الإجهاض نتيجة التعرض يرجع لضرر وراثي مصحوب بأضرار في وظيفة المشيمة.

حركية السمية (Toxicokinetics) :

يكون الزرنيخ بالهواء أساسا في صورة أكسيد زرنيخ ويتوقف ترسيبه وامتصاصه بواسطة الرئة على حجم الجزئيات وشكلها الكيميائي فإعطاء

الفئران الصغيرة زرنيخ مشع سواء أكان ثلاثي أو خماسي التكافؤ عن طريق الفم خرج منه ٦-٩% عن طريق البراز مما يدل على حدوث امتصاص كامل تقريبا عن طريق القناة الهضمية .ويحدث امتصاص كامل تقريبا للزرنيخ الثلاثي أو الخماسي التكافؤ مع إفرازه أساسا عن طريق البول بينما نصف العمر البيولوجي للزرنيخ الغير عضوي المهضوم حوالي ١٠ساعات ويفرز ٥٠- ٨٠% منه بطريق البول خلال ثلاثة أيام في حين ميثيل الزرنيخ يستغرق ٣٠ساعة لإفرازه أو لإخراجه .

ويعتبر الزرنيخ محب للجلد حيث يمكن إزالته منه في هيئة قشور أو في صورة عرق غزير كذلك يتركز في الشعر وبالأظافر يكون بصورة أشرطة بيضاء مستعرضة (Mee,s lines) تظهر بعد أسابيع من التعرض .

واستنشاق الهواء الملوث به ووصوله لداخل الجهاز التنفسي يؤدي لتهيج الأنسجة المخاطية المبطنة للمجاري التنفسية والفم وباستمرار مع زيادة المحتوى الرطوبى يؤدي لظهور بقع بنية صغيرة بالجلد خاصة بجانبي الوجه والجفون والرقبة ثم تمتد لجلد البطن أو الظهر وقد تتعفن وتؤدي لوكزيما في الثنيات الرطبة بالجسم . استمرار ترسبه بالأنف يؤدي لتآكل الحاجز الأنفي ويصاحب ذلك تورم سرطاني لذا تزداد الإصابة مع العمال كثيري العرق . تبدأ الأعراض السامة بقيء (Vomiting) وإسهال (Diarrhea) والآم حادة وحرقة بالمريء مع رعشة وعرق وحمى وصداع وعدم انتظام ضربات القلب واضطراب عصبي وضعف حسي بالأطراف وعند وصوله لتيار الدم يؤدي لتكسير الكرات الدموية مما يؤدي بدورة لفقر دم ويترسب بأنسجة الجسم والجلد والشعر والأظافر . أما التسمم المزمن فيظهر في صورة مرض Herpes بالجلد مع تشمع الكبد والكلى وتلف الشعيرات الدموية وسيولة اللعاب (Salivation) وفقدان الشهية والقييء والآم حادة في الجهاز الهضمي مع إسهال والتهاب الأغشية الأنف واللثة مع عطس متواصل وانتشار التقرحات الجلدية ويأخذ الجلد اللون الرمادي .

يطرد الزرنيخ خارج الجسم في البول أو يخزن بالأظافر والشعر كما يوجد بقلة في الدم والأنسجة والعظام .

التحول الحيوي داخل الجسم ( Bio transformation In- Vivo ) :

يتحول الزرنيخ الغير عضوي داخل الجسم الكائنات بواسطة عملية ميثلة إلى مونو أو داي ميثيل الزرنيخ والناتج الأخير أساس التحول الحيوي كعملية هدم للسمية( Detoxification ) للصور الغير عضوية والأكثر سمية فهذا الناتج يتكون بسرعة ويزال عن طريق الإخراج بسرعة أيضا . وأحيانا يكون التعرض يفوق معدل تحوله حيويا فتحدث السمية لذا يجب أن نضع في الاعتبار العلاقة بين الجرعة السامة والاستجابة لمثل هذه الصور الغير عضوية في ضوء المعرفة بالتحول البيولوجي .

تفاعلات الأكسدة والاختزال لصور الزرنيخ الغير عضوي :

تختزل صور الزرنيخ الخماسي التكافؤ وتتحول حيويا لثالث أكسيد الزرنيخ وحيث أن عملية ميثلة الزرنيخ الخماسي عملية اختزال فيعتقد أن لاختزال الزرنيخ داخل الجسم علاقة بحدوث عملية الميثلة الحيوية أما عند أخذه بالخلايا الكبدية للفئران الكبيرة وجد أن عملية الميثلة نتجت عن استخدام الزرنيخ ثلاثي التكافؤ بينما لم يحدث أي اختزال مع الزرنيخ الخماسي وعليه أقترح أن الزرنيخ الخماسي يجب وأن يتحول أولا إلى ثلاثي قبل أن يحدث له ميثلة . أما الزرنيخ الثلاثي الغير عضوي فيتأكسد في وجود الماء المتحرك وتلعب درجة حموضة المحاليل دورا فعالا في ثبات الزرنيخ بغض النظر عن كونه ثلاثيا أو خماسيا ويتأكسد الزرنيخ الثلاثي أسرع في المحاليل القاعدية عنه في الحامضية في حين الزرنيخ الخماسي يعتبر ثابتا في كلاهما في حين يحدث له اختزال في درجات الحموضة المنخفضة .

تأثيراته الخلوي (Cellular effects) :

مركبات الزرنيخ ثلاثية التكافؤ هي الشكل الأساسي السام بينما ذات التكافؤ الخماسي يكون لها تأثير بسيط على نشاط الإنزيمات . وتتغير النظم الإنزيمية وكثير من البروتينات المحتوية على الكبريت (Sulfhydryl) عند تعرضها للزرنيخ ويرجع ذلك إلى طبيعتها عند إضافة كم زائد من مركب محتويا على كبريت كاستخدام الجلوثاثيون هذا ويمكن إعادة الإنزيمات

المحتوية على مجموعتين من الكبريت إلى نشاطها الطبيعي بإضافة المركبات المحتوية على ذرتين كبريت مثــل مركــب ( ٣,٤-: dimercaptopropanol BAL) وليس المركبات المحتوية على ذرة واحدة .

والزرنيخ ذو تأثير فعال على ميتوكوندريـــا الإنزيمـــات ويمنـــع تنفـــس الأنسجة وهو ما يشير لحـــدوث ســـمية خلويـــة بواســـطة الزرنيـــخ . أمـــا الميتوكوندريا فتعمل على تجميع الزرنيخ في حين تعمل المواد المرتبطة مـــع المرافق الإنزيمي نيكوتين أدينين داي نيوكليوتيد والتى تكون حساســـة جـــدا للزرنيخ على التدخل في عملية التنفس ويعتقد أن هذه المواد الحساسة تتكـــون نتيجة تفاعل أيـــون الزرنيـــخ مـــع العـــامل المســـاعد(Co factor) لحمـــض (Dihydrolipoic acid) الضروري تواجده لأكسدة مادة التفاعل .

ويعمل الزرنيخ على تثبيط نشاط إنزيم سكسينيك ديهيدروجينيز ويقوم بفـــك ازدواج الفسفرة التأكسيدية (Oxidative phosphorylation) ويؤدى لحث نشـــاط إنزيم ( Mitochondrial ATP ase ) فهناك اقتراح بأن الزرنيخ يعمل على تثبيـــط وظائف الطاقة للميتوكوندريا عن طريقين :

- طريق التنافس مع الفوسفات أثناء عملية Oxidative Phosphorylation
- تثبيط الطاقة المرتبطة باختزال المرافق نيكوتين أميد داي نيوكليوتيد .

كذلك تحث مركبات الزرنيخ على تكوين الثيونين المعدني(Metallothionein) في الكائنات الحية وتتوقف مقدرته على تجهيزاته فيكون الثلاثي أكثر تـــأثيرا يليه الرباعي ثم الزرنيخ أحادي الميثيل ثم الزرنيخ ثنائي الميثيل .

السمية (Toxicity ) :

يؤدي ابتلاع جرعة مرتفعة من الزرنيخ ٧٠-١٨٠ ملليجـــرام إلـــى الوفـــاة وتتلخص الأعراض الحادة آلتي بنهايتها الموت في درجة حـــرارة مرتفعـــة وضيق في التنفس أو اختنـــاق وكـــبر حجـــم الكبـــد مـــع التلويـــن الفـــائق للجسم(Melanosis) مع تغيرات في رسم القلب الكهربائي وانعدام الحساســـية في الجهاز العصبي الطرفي خلال ١-٢ أسبوع من التعرض لجرعات عاليـــة فتتآكل جدر المحاور والتي يمكن التخلص منـــها إذا مـــا أوقـــف التعـــرض للزرنيخ وبتعرض الكائن لجرعة مرتفعة مرة واحدة تنتج رعشـــة مـــع فقـــد الأعضاء الحركية لوظيفتها .

ويسبب التعرض المزمن لمركبات الزرنيخ غير العضوي تسمم العصبي سواء الجهاز العصبي المركزي أو الطرفي وتبـدأ بتغـيرات فـي درجـة الحساسية مع التنميل(Paresthesia ) وضعف في العضلات يبدأ مـن الجـزء القريب ويتقدم حتى الوصول للجزء البعيد الطرفي ويحدث التعرض المزمـن أضرار بالغة بالكبد بداية بمرض الصفراء (Jaundice) وقد يمتد ليصل لحالـة التليف (Cirrhosis) أو استسقاء البطن (Ascites) نتيجة تسمم خلايا برانشـيمية الكبد وترتفع إنزيمات الكبد بالدم مع حدوث تحبب وتغير في التركيب الدقيـق للميتوكوندريا مصحوبة بأضرار خلوية غير محددة و فقد للجيليكوجين .

تأثيره المسرطن ( Carcinogenicity ) :

أدرج ضمن المركبات آلتي تحدث السرطان فالتعرض المزمـن يـؤدي لسلسلة من التغيرات بطبقة إيبيثليم الجلد مؤديا إلى حـدوث تلويـن ومنتـهيا بحدوث فرط قرنية (Hyper keratosis) وتظهر هستولوجيا كنموات دمويـة ذات طبيعة صلبة (Verrucose) مع إعادة ترتيب الخلايا الحرشفية لطبقة الايبيثيليـم أو خلايا الورم ذو الطبيعة الحرشفية .

وقد يتواجد نوعين من خلايا سرطان الجلد يسببها الزرنيخ وهى:

- خلايا السرطان القاعدية ويكون دائما محلى
- الخلايا الحرشفية السرطانية التى تنشا من الأماكن القرنيـة (Keratoic ) ويمتد سريانه من مكان لأخر .

ويختلف سرطان الجلد الناجم من التعرض للزرنيـخ عـن النـاتج مـن التعرض للأشعة فوق البنفسجية في كونه يحدث في أمـاكن مـن الجسـم لا تتعرض لأشعة الشمس كالأنف وبطن القدم كتقرحات متعددة .

ولسرطان الرئة علاقة بالتعرض لهواء مشبع بـالزرنيخ وتـتراوح مـدة الحث على تكوينه من التعرض وحتى ظهوره ٣٥-٤٠ سنة (تأثير مزمن) .

وهناك أورام تحدث في الأمعاء ذات علاقة بالتعرض للزرنيـخ كـورم الكبد (Hemangiosarcoma) وورم الغدد الليمفاوية (Lymphomas) وسرطان الـدم (Leukemia) والأنف بلعومي والكلى والمثانة .

تأثيره على الجهاز التناسلي والتشوه :

تؤدي الجرعات العالية من مركبات الزرنيخ الغـير عضويـة لحيوانـات التجارب الحامل لحدوث تشوهات مختلفة في الأجنة والنتاج حديـث الـولادة متوقفا ذلك على الوقت الذي أعطيت فيه الجرعات والطريق الـذي تسلكه بينما لم يتم ملاحظة مثل هذه الظواهر في الإنسان المتعرض وظيفيـا إلـى جرعات زائدة من مركبات الزرنيخ .

أما غاز الأرسين (Arsine) والمتولد تفاعل الأيدروجين مع الزرنيخ وكمنتج ثانوي في عمليات تنقية المعادن فذو تأثير فعال على مكونـات الـدم محدثـا دوخه وقيء وصعوبة في التنفس مع ألم بالرأس وقد يـؤدى التعـرض لـه للموت أو يكون مصحوبا بفشل كلوى صفراء وأنيميا بالأفراد التى تنجو مـن الموت.

لتقدير مدى تلوث الهواء بالزرنيخ يتم اختزاله ببرادة النحاس أو تسـخن ليتولد الزرنيخ ثم يعاير بطريقة (March) أو يتفاعل الأرسين مع نترات الفضة ( طريقة Gutzeit) أو مع ثاني كلور الزئبق ( طريقة Algih ) .

**٧- تلوث الهواء الجوي بالكوبالت : Air – Cobalt Pollution**

يؤدي استنشاق الهواء الجوي الملوث بالكوبالت لدخولـه الجـهاز التنفسـي فيمتص بالشعيرات الدموية المنتشرة على سطحه الداخلي ويتحرك مع الـدم حيث يمتص بالأمعاء الدقيقة وتخرج ٨٥% من الكميـة الممتصـة بـالبول والباقي يطرح مع البراز أو العرق .

بالرغم من سميته للأنسان إلا أنه ضروري وبتركيز ٤% فـي فيتـامين ب١٢ يوجد الكوبالت بتركيزات قليلة ( ١ ميكروجرا م/ ١٠٠ ملـل ) بـالدم والكبد كما أنه ضروري لتكوين حمض البروبيونيك وهضم الألبان ميكروبيـا كما يلعب دور في تنشيط بعض إنزيمات الجسم إلا أن تركـيزه بالجسـم يؤدي للتسمـم فتزداد عـدد كرات الدم الحمـراء (Ploy Cythemia) وزيـادة الهيموجلوبين خاصة متناولي البيرة لإضافتها لمنع الفـوران ( Anti Foaming ) كما أن له تأثير مضاد لإفراز الغدة الدرقية ( Goitrogenic Effect) كمـا يـؤدي لاضطراب القلب .

## ٨- تلوث الهواء الجوي بأبخرة وغبار البريليوم :
**Air – Peryllium Fumes And Dusts Pollution**

تحتوي القشرة الأرضية على ٠,٠٠٦ % من غبار البريليوم ويتم تلوث الهواء الجوي بأبخرته وغباره خاصة بالهواء المحيط بمداخن مصانع سبائك وأماكن توليد الطاقة والمفاعلات النووية ( Nuclear Reactors) لمقاومته الحرارية والميكانيكية كما يستخدم كعاكس لتبطين المفاعلات ليبطيء حركة النيوترونات كما يستخدم في الأجهزة السمعية ومداخن مصانع الخزف والصيني ومصابيح النيون ( ولهذا يجب دفن مصابيح النيون العاطلة أو المكسورة ) وينتشر بالهواء الجوي حول أماكن حرق الفحم وممرات الطائرات وحول أماكن إطلاق الصواريخ كذلك حول مداخن مصانع السيراميك والزجاج .

ويؤدي التسمم لتهيج الجلد والأغشية المخاطية وظهور أورام سرطانية بالرئتين ويسبب مرض البرليوزسس ( Beryllosis) كما ينافس البريليوم الماغنسيوم الموجود بالمواقع الأنزيمية لذا يؤدي لتثبيط حمض الديزوكسي نيوكليك وأنزيم الثيميدين كينيز ( Thymidine Kinase) وأنزيم الفوسفاتيز القلوي ( Alkaline Phosphates) وإنزيم الفوسفو جليكوميوتيز ( Phosphogluco Mustase) .

وسمية البريليوم عالية جدا وبكل مركباته وخاصة بطريق الاستنشاق فيؤدي لأعراض تشبه الزكام مع سعال جاف وضيق بالصدر وتعب سريع ونقص بالوزن وهزال والتهاب البلعوم والقصبات وأخيرا التهاب حاد بالرئة تظهر صور الأشعة تدرن رئوي .
والتسمم المزمن يظهر بالجلد والرئة والتي تصل في النهاية لسرطان رئوي .

ويقدر مستوى تلوث الهواء الجوي بالبريليوم بإضافة محلول بارا - نيتروآزو اورثيول فيعطي لون احمر بني يقاس لونيا .

## ١٠- تلوث الهواء الجوي بالحديد : Air – Ferric Pollution

يتم تلوث الهواء الجوي بغبار الحديد في صورة أكسيد حديديـــك حـــول المناجم والمناطق الصناعية وأعمال اللحام كما يبث في الهواء مـــن مداخـــن المسابك والصقل والطلاء والسبائك .

ويدخل الحديد الجسم مع الهواء الجوي المستنشق للرئة فترســـب ذرات أكاسيد الحديد ($Fe_2O$ , Feo) في الرئة حيث يكون في صورته المؤكســـدة ثـــم يختزل بعد امتصاصه بالمعدة لحموضتها ( لوجود حمـــض الـــهيدروكلوريك وكذلك حمض الاسكوربيك ) فيتحول إلى صورته المختزلـــة ($Fe^{2+}$) فتمكـــن المعدة والاثنى عشر من امتصاص ١٠-٣٠ % وأثناء انتقاله وتحركه يرتبـــط مع البروتين الناقل له : ترانس فريـــن ( Transferrin) بتركـــيز ٥٠٠-٨٠٠ ميكروجرام / لتر وعند تخزينه يرتبط ببروتين الفريتيـن ( Ferritin ) بـــالكبد والطحال ونخاع العظم أو يرتبط بالأبوبروتين فينتج الأبوفيرين وهـــذا مـــا يجعل مستواه في البلازما منتظم لأنه بالعلاقة بين مســـتوى نقلـــه وتخزينـــه وامتصاصه . أي أن الحديد يدخل الجسم بصورته المؤكسد ($Fe^{3+}$) ويظـــل كما هو حتى يرتبط بـــبروتين الفريتيـــن ( Ferritin ) أو الهيموســـيدرين ) Hemosderin ( ولكن عند انتقاله مع الـــدم يكـــون بشـــكل حديـــدوز مخـــتزل ترانسفرين : Transferrin $Fe^{2+}$ أو سيدروفيلين (Siderophilin ) .

ويستخدم الحديد بصورة فريتين أو هيموسيدرين لبناء هيموجلوبين نخـــاع العظم ( ٢٠ - ٣٠ ملليجرام / يوم ) وهى نسبة اكبر مما يمتص من الحديـد ( ½ - ١ ملليجرام / يوم ) ولكن تعوض النسبة الباقية من تكسير كرات الـــدم التالفة وإعادة استخدام الهيموجلوبين ، حيـــث يدخـــل الحديـــد فـــي تركيـــب الهيموجلوبين لنقل الأكسجين من الرئتين للخلايا وكذلك ثاني أكسيد الكربـــون كما يدخل في تركيب الهيموجلوبين بين العضلات المخزن فيها الأكســـجين للاستفادة في عمليات الأكسدة كالسيتوكروم أكسيديز والكاتاليز والبيروكســيديز و الأكسيديز زانتثين والسكسنيك ديهيدروجنيز و الكاروتين داى اكسيديز كمـــا

يدخل في تخليق الكولاجين وإنتاج الأجسام المضادة وإبطال فعل الكيماويـــات السامة بالجسم وإزالة الدهون الزائدة .

ويخرج الحديد الزائد عن طريق الكلى بالبول بمعدل ٠.١ ملليجرام / يـوم وبالبراز بمعدل ٠,٢ - ٠,٥ ملليجرام / يوم و بالعرق ٠,٠٥ - ٠,١ ملليجرام / يوم و تفقد الإناث بالطمث ٢٠ ملليجرام / شهر أما الزائـــد بالجســـم عـــن معدل الإخراج فيؤدي لزيادة تحلل كرات الدم الحمراء لزيادة Hemosiderosis ) ( ونقص وظائف الكبد لتسممه .

## ١١ - تلوث الهواء الجوي بالفانديوم (Air – Vanadium Pollution)

يتم تلوث الهواء الجوي بالفانديوم الذي يكون متحدا بغيره من العنـــاصر فهو غاز حامل كيميائي : ( *Chemical carrier* ) لسرعة أكسدته كذلـــك حـــول مداخن مصانع بسبك الكروم وبعض أجزاء الســـيارات ( عمـــود الكـــردان ) وعادم السيارات ومداخن السفن والسخانات ومصـــانع حمـــض الكـــبريتيك . وباستنشاق الهواء الجوي الملوث به يؤدي لوخز وألم وضيق التنفـــس وألـــم شديد بالصدر مع سرعة دقات القلب وسعال مصحوب بإفراز دمـــوي شـــديد ويخضر لون اللسان مع رجفة الأصابع .

## ١٢ - تلوث الهواء الجوي باليود ( Air – Iodine Pollution )

يعد اليود من ملوثات الهواء الجوي خاصة بالمناطق الساحلية كما يدخـــل الجسم عن طريق الهواء المشبع بأبخرته أو المياه أو الأغذيـــة الملوثـــة بـــه والمحتوية على نسبة عالية منه وبوصوله لتيار الدم يمتص بالأمعـــاء فـــي صورة أيون يود يد بالأمعاء الدقيقة ويرتبط بضعف مع البروتين الناقل لـــه : الثيروجلوبيولين ( Thyroglobuline ) أو بحمض التيروسين : ( Tyrosine ) ثـــم ينتقل من الدم للغدة الدرقية حيث يؤكسد ثلث الكمية لتخليق الهرمون ويخرج الباقي مع البول خلال ٢-٣ يوم .

فيؤدي زيادة اليود بالهواء المستنشق الى تنبيه تنظيم الـــهرمون المبنهـة للغدة الدرقية ( Thyroid Stimulating Hormone: TSH) المفرز بالغدة النخاميـــة ( Pituitary Gland) فتقوم الغدة الدرقية بحجز اليود حيث ينظم هــذا الــهرمون النخامي بالية التغذية الرجعية ( fed Back Mechanism) فيقـل إفـرازه بنشـاط الثيروكسين . ويحتوي الجسم علي ١٥ - ٢٣ ملليجرام يـود حيـث يوجـد ٧٥% من هذه الكمية بالغدة الدرقية والباقي بـالجلد والعضـلات والـهيكل العظمي والغدد اللعابية والثديية كما يدخل في هرمون الغدة الدرقية والمخـزن في الثيروجلوبيولين حتى يطلق حرا بالدم .

ويؤدي زيادة مستواه في الدم كما سبق لتنشيط الـهرمون المنبـه للغـدة الدرقية (TSH) فتضخم الغدة لتكوين جلوبيولين غروي مسببة مرض الجويـتر Endemic Goiter فيزداد وزنها من ٢٥ حجم الى ٧٥٠ جم ممـا يزيـد مـن مستوى إفرازها مسببة مرض الجويتر الجـاحظي ( Exoptithalamic goiter) فتزداد نسبة التمثيل الى ١٠٠% لزيادة نسبة هرمون الثيروكسين بالدم .

في حين أن نقصه بالجسم عند الأطفال يـؤدي الـى تشـوهات بالوجـه والأنف والتخلف العقلي وخشونة الصوت وتضخم البطن وبروزه كذلـك قـد يؤدي الى ظهور مرض Myxedema حيث قلة الشعر وخشونة وجفاف الجلـد واصفراره وعدم تحمل البرودة وخلل بالغدة الدرقية والنخامية .

## ١٣- تلوث الهواء الجوي بغاز الأوزون ( Air – Ozone Pollution)

ويعد غاز الأوزون ملوث ثانوي للهواء الجوى وينتج من خلال الأكسـدة الضوء كيميائية ( Photochemical Oxidation) لأكاسيد النتروجين وأول أكسـيد النتروجين ($NO_2$) وهو ما يفسر ارتفاع تركيزه في ساعات النهار وانخفاضـها في ساعات الليل كذلك لامتصاصه بالتربة والنبات حيث يوجد تـوازن بيـن التفاعلات المؤدية لزيادة تركيزه في الغلاف الجوي مـع مثيلاتـها المؤديـة لخفض تركيزه : أي التفاعلات التي تتم بين المواد الهيدروكربونية العضويـة وثاني أكسيد النتروجين في وجود الشمس .

وينحصر دور الأنشطة البشرية هنا في زيادة بث :

- ثاني أكسيد النتروجين ($NO_2$) بالجو والتي تؤدي بدورها فقط لزيادة تخليق الأوزون .
- أكسيد النتريك ($NO$) بالجو والتي تؤدي بدورها فقط لنقص تخليق الأوزون .
- كذلك فاستخدام لمبات الإضاءة بالشوارع والتي تنبعث منها أشعة فوق بنفسجية كذلك الأجهزة المطلقة لها تؤدي لزيادة التلوث بالأوزون .

ووجود الأوزون كغلاف بإحدى طبقات الجو العليا الأستراتوسفير تحمي الكرة الأرضية من وصول نسبة كبيرة من الأشعة الفوق بنفسجية المنبعثة مع أشعة الشمس والتي تؤدي زيادة تركيزها بالغلاف الجوي المحيط بالكرة الأرضية إلى حدوث تأثيرات خطرة على الصحة العامة .

فالحد المسموح بتواجده في الهواء الجوي هو ٠,١٢ جزء في المليون / يوم واحد / سنة والأوزون من المواد المهيجة للأغشية المخاطية المبطنة للأنف والحلق والزور والحنجرة . كذلك يسبب تهيج للأغشية المخاطية المبطنة للقصبة الهوائية وتفرعاتها مما يؤدي لسعال وباستمرار التعرض له يؤثر على بطانة القصبات الهوائية خاصة في الجو الرطب الملوث بالكبريتات وفي نفس الوقت يقلل من مقاومة الجسم لنزلات البرد والالتهاب الرئوي . وارتفاع تركيزه بالهواء الجوي يؤدي لجفاف الحلق وصداع وصعوبة في التنفس والتهاب بالقصبة الهوائية ثم احتباس الهواء ي الرئة : (Emphysmia) كما أنه يؤثر على الكائنات الحية الدقيقة الحيوانية والنباتية خاصة الموجودة في الطبقة السطحية من المسطحات المائية أكثر عن مثيلتها الموجودة بالأعماق والتي تعد المصدر الغذائي الهام للأسماك والقشريات مما ينعكس بدوره على الثروة السمكية .

كما يدمر الكلورو بلاست المحتوي على كلوروفيل اللازم لعملية تخليق ( التمثيل ) الضوئي فيقل معدل ما يجهزه النبات من مواد غذائية كما أن بعض النباتات تكون أكثر حساسية له كالخوخ والمشمش والموالح والعنب حيث يظهر على أوراقها وثمارها بقع بيضاء أو رمادية أو سوداء تبعا لطول فترة التعريض ثم تتلف حواف الأوراق والأفرع الضعيفة وقد لا يزهر .

وكما سبق فالأوزون يتحكم وبقوة في درجة حرارة الجو لقدرته العالية على امتصاص كميات كبيرة من الأشعة التحت حمراء ( مثل ثاني أكسيد الكربون ) فترتفع درجة حرارة الجو تدريجيا مما يؤثر بدوره على ذوبان الجليد بالقطبين وقمم الجبال حيث لوحظ مؤخرا ارتفاع درجة حرارة الجو من ٠,٣ - ٠,٧ درجة مئوية / خلال المائة عام الماضية أي أن الحرارة ارتفعت بمعدل ١,٥ -٤,٥° م وهو ما أدى لزيادة منسوب البحار الى ١,٤ سم مما يؤدي الى خلل في التوازن البيئي فرفع درجة حرارة الجو درجتان عن المتوسط العام يؤدي لنقص في المحاصيل يتراوح بين ٣- ١٧ % وانتشار الأمراض والآفات الزراعية بجانب تأثير الصوبة : ( Green House ) .

كما لوحظ أن زيادة تلوث الهواء الجوي بالكلور والفلور وأكاسيد النتروجين والبروم من ٠,٠٢ جزء في المليون الى ٠,١ جزء في المليون أدى لنقص الأوزون بنسبة ٤% والتي تصل الى ٤٣% عند وصول تركيز الفلور بالجو الى ١٦ جزء في المليون . كما لوحظ وجود نقص في الأوزون بطبقة الأستراتوسفير السفيلة بلغ ٤٠% ( وهي الطبقة التي ترتفع ١٥-٢٠ كيلومتر عن سطح البحر) خاصة في شهري أغسطس وسبتمبر ثم يثبت خلال شهر أكتوبر ثم تعود لحالتها الطبيعية مرة أخرى خلال شهر نوفمبر ويجب الأخذ في الاعتبار أن نقص الأوزون بنسبة ١% في الغلاف الجوي يؤدي لزيادة نسبة الأشعة الفوق بنفسجية ٢% كذلك فان نقص الأوزون بطبقة الأستراتوسفير ( طبقة الأوزون ) وزيادته في طبقة التربوسفير المحيطة بالسطح يعني تغير مناخ الكرة الأرضية وارتفاع درجة الحرارة في طبقة التربوسفير .

### ١٤-تلوث الهواء الجوي بعنصر السيلينيوم (Selenium) :

معدن ضروري فيوجد في بعض البروتينات الخاصة والتى تحتوى على سيلينو سيستئين ( Seleno cysteine) بالثدييات وتشمل إنزيمات جلوتاثيون بيروكسيديز(Antioxidant glutathion peroxidase) وسيلينوبروتين بيروأكسيديز (Peroxidase Selenoprotein) و يودوثيرونيندييودونيز (Iodothryonine deiodinase)

بالإضافة لمجموعة من البروتينات السيليونية والتى لم يتم تعريفها بعد وهى بروتينات ترتبط بشدة به لدرجة أنه يظل مرتبطا حتى أثناء عمليات تنقية البروتين ويكون بحالة تسمى سيلينيد (Selenid) والذى يتكون نتيجة اختزال السيلينيت(-SeO : Selenite $^{4+}$) والسيلينات ( Selenate ) .

ويقدر وجود السيلينيوم بالحيوانات والإنسان بقياس تركيزاته ونشاط إنزيم الجلوتاثيون بيروأكسيديز في الدم والبلازما .

وأثناء الحمل أما أن ينخفض سيلينيوم البلازما ونشاط الإنزيم أو يمكثا دون تغير بالإضافة إلي أن معاملة الفئران الصغيرة بالسيلينيت أو السيلينات يؤدى لانتقال السيلينيوم إلى أنسجة الجنين كذلك فإن السيلينيوم المتكون من (Seleno methionine selenate) تنفذ خلال مشيمة الجرذان .

وبالرغم من أهميته إلا أنه يعتبر معدن سام ذو أثار غير طبية وخاصة أثناء التطور فعند تعرض الحيوانات له بمعدل ١٠٠ مرة أعلى من المستويات المسموح بها بمنظمة الصحة العالمية فالجرعة الحادة من السيلينيت تؤدى لإجهاض إناث الفئران الصغيرة الحامل وقد يكون ساما بالنسبة للجهاز التناسلي نتيجة تأثيره على المشيمة وأن جرعة واحدة تعادل ٥٨,٨ ميكرومول / كجم تعطى تحت الجلد للفئران الصغيرة الحامل في اليوم الأثنى عشر تؤدى إلى الإجهاض وموت الأمهات في غضون ٤٨ ساعة بينما إعطاء جرعة تعادل ٢٧ ميكرومول / كجم في اليوم السادس عشر أدت إلى الإجهاض أما الجرعة ٤٠,٠ميكرومول فأنها تؤدى إلى إجهاض وموت الأمهات وأن معاملة الفئران الحامل في اليوم الأثنى عشر بالجلوتاثيون بمعدل ٢ أو ٥ ملليمول /كجم في وقت مبكر بحوالي٢٠ دقيقة قبل المعاملة أدت إلى ارتفاع سميته مكونا شقوق حرة (Free radicals) .

**١٥-الماغنسيوم ( Magnesium ) :**

يعتبر الماغنسيوم عامل مساعد لكثير من الإنزيمات ويرتبط بالفوسفات في كل هذه التفاعلات ويؤدى النقص في هذا العنصر بالإنسان إلى عديد من الأمراض الكلوية والقلبية أما في الحيوانات فيرجع نقص الماغنسيوم في أجسامها إلى الرعي في الأراضي التي تفتقر إليه فيؤدي لاهتزازات في الأعصاب والعضلات (Neuromuscular irritability) وتكلس وأضرار قلبية

وكلوية يمكن تفاديها نتيجة لإصابة نهايات العضلات أساسا كما يحدث في مرض التيتانوس .

ويعتبر المكسرات ( Nuts) والحبوب (Cereals) والغذاء البحري واللحوم مصدر هاما وغنيا في الماغنسيوم . وتحتوى مياه المدن على حوالي ٦,٥ جزء في المليون في المتوسط من الماغنسيوم وتختلف باختلاف نوعية المياه سواء أكانت مياه عسرة أو عذبة .

وتستخدم سترات أو أكسيد أو كبريتات أو هيدروكسيد الماغنسيوم بالإضافة إلى كربونات الماغنسيوم كمواد مضادة للحموضة في حين أن هيدروكسيد الماغنسيوم :لبن الماغنسيوم ( Milk of Magnesia) يستخدم أيضا لمعادلة (Antidote) التسمم هذا بالإضافة إلى أن كبريتات الماغنسيوم تستعمل ظاهريا ضد الالتهابات وقد تستخدم أيضا كمهدئ عصبي علما بأن أكثر الاستخدامات شيوعا في نوبات (Seizutes) التشنج (Eclampsia) المصاحبة لفترة الحمل (Pregnancy) .

حركية السمية (Toxicokinetics) :

تمتص أملاح الماغنسيوم بدرجة قليلة جدا بالأمعاء خاصة الأمعاء الدقيقة وجزء بسيط خلال القولون . ويتنافس الكالسيوم مع الماغنسيوم على مواقع الامتصاص فامتصاص الكالسيوم يثبط امتصاص الماغنسيوم ويفرز من الجهاز الهضمي بواسطة عصارات الحوصلة المرارية البنكرياسه والأمعاء وعند حقن ماغنسيوم مشع عن طريق الوريد فإن سرعان ما يظهر في القناة الهضمية ودائما ما تكون مستويات الماغنسيوم في سيرم الدم ثابتة ويعتبر البول طريق الإخراج الأساسي للماغنسيوم تحت الظروف الطبيعية فإذا تواجد في البراز فهذا معناه أنه لم يمتص فهذا العنصر يرشح بواسطة الكبيات ويعاد امتصاصه بواسطة الأنابيب البولية .

أما في بلازما الدم فيوجد حوالي ٦٥% من الماغنسيوم في صورة أيونية وهى ما تظهر في رشح الكبيات بينما باقي الكمية تكون مرتبطة بالبروتين هذا يظهر الماغنسيوم أيضا في العرق واللبن.

ونشاط الغدد الصماء وخاصة هرمونات الأدرينالين (Adrenocortical) والألدوستيرون (Aldosterone) وهرمون الباراثيرويد (Parathyroid) لهم تأثير شديد على مستويات الماغنسيوم وترجع للتداخل بين الكالسيوم والماغنسيوم .

وتوزيع الماغنسيوم عامة يكون ما بين الخلايا بالعظام والعضـــــلات مـــع تواجد قليل في كل خلايا الجسم ويتضاعل وجوده في زيادة تواجد الكالسيوم .

السمية (Toxicity) :

يسبب أكسيد الماغنسيوم المتولد حديثا حمي أبخرة المعـدن (Metal fume fever) مثل أكسيد الزنك وذلك عند استنشاقه ووجـــود ذرات ماغنســـيوم فـــي أنسجة تحت الجلد تسبب تقرحات يصعب التئامها وعند إعطـــاء الماغنســـيوم للحيوان سواء أكان تحت الجلد أو في العضلات يؤدى إلى حدوث غرغرينـــة نتيجة لتفاعله مع سوائل الجسم وتوليد الهيدروجين وهيدوكسيد الماغنيسوم .

ونتيجة لتعرض المهنيين بطريق الاستنشاق يؤدي إلي التهاب أغشية العيـن (Confunctivitis) والأغشية الأنفية (Nasal Catarrh) والكحة وبصاق غير ملون .

ونادرا ما تحدث السمية عند التعرض لأملاح الماغنسيوم عن طريق الفـــم ولكن قد يحدث من ذلك فشل كلوى فانخفاض حاد في ضغـــط الـــدم وشـــلل تنفسي نتيجة لهبوط في عمل الجهاز العصبي المركزي .

**١٦-الموليبدينيم (Molybdenum) :**

يعتبر من المعادن الضرورية التى تعمل كعوامل مساعدة لأنزيمي:

- زانثين أكسيديز(Xanthine Oxidase )
- ألدهيد أكسيديز ( Aldehyde Oxidae )

فوجوده هام في النباتات حيث أنة يعمل على تثبيت النيتروجين الجـــوى بواسطة البكتريا في بداية تكوين البروتينات ونظر لهذه الوظائف فهو يوجـــد في كثير من الأغذية فتعمل الكائنات النباتية والحيوانية الدقيقـــة فـــي البقـــاع المائية على تركيز الموليبدنيم بما يعادل ٢٥ مرة قدر وجوده في الماء كذلـك تحتوى حيوانات كالأصداف على كمية مرتفعة من هـــذا العنصـــر يضـــاف كميات قليلة جدا منه إلى المخصبات ليحث النبات على النمو ويتناول الإنسان من هذا العصر يوميا ما يقرب ٣٥٠ ميكروجرام بينما يصـــل تركـــيزه فـــي الهواء الجوى في المدن إلى أدنى تركيز له في حين يوجد بالمجارى المائيـــة بما يعادل الثلث ويصل تركيزه في بعض الأماكن إلى ميكروجرام لكـــل لـــتر ماء .

هذا والتعرض الزائد لعنصر الموليبدينم يؤدى إلى حدوث السمية في كـــل من الحيوان والإنسان ويعتبر الموليبد يبنايت( $MoS_2$ ) هو أهم المنابع المعدنية .

ويستخدم هذا المعدن في صناعة سبائك الصلب المستخدمة في المقاومة لدرجات الحرارة العالية والتي تستخدم في التربينات التي تدار بالغاز وفي ماكينات الطائرات الصاروخية هذا بالإضافة إلى إنتاج وتخليق العوامل المساعدة والتشحيم والصبغات .

حركية السمية(Toxicokinetics) :

بالرغم من تواجد الموليبدينم في عدة أشكال ذات تكافؤات مختلفة إلا أن اختلافات التأثير البيولوجي نتيجتها غير واضحة فالمركبات سداسية التكافؤ والقابلة للذوبان تمتص بواسطة الجهاز الهضمي حتى تصل إلى الكبد وهي تعتبر مكون لإنزيم الزانثين الذى يلعب دورا في التمثيل الغذائي للبيورين وقد ثبت أنه مكون أيضا في إنزيمات ألدهيد أكسيديز (Aldehyde Oxidase) و السلفيت أكسيديز (Sulfite Oxidase) .

ويؤدي تعرض حيوانات التجارب لجرعات زائدة إلي زيادة مستويات إنزيم زانثين أكسيديز(Xanthine Oxidase) بالأنسجة .

ويتواجد هذا العنصر في الإنسان أساسا في الكبد والكلى والدهون بالإضافة إلي الدم ففي الكبد يرتبط أكثر من ٥٠% من كميته مع عوامل مساعدة بروتينية في الغشاء الخارجي للميتوكوندريا ويستطيع الانتقال إلى الجزء البروتيني من الإنزيم : أبوإنزيم (Apoenzyme) محولا إياه إلى جزئ أنزيمي نشط . ومستوى تركيزه في الأطفال حديثي الولادة منخفض ويزداد مع تقدم العمر حتى سن العشرين ثم يبدأ في الانخفاض بعد ذلك .

ويفرز أكثر من ٥٠ % من مستواه عن طريق البول ويكون هذا الإفراز سريعا وفى صورة موليبدات ( Molybdate ) أما عندما يزداد مستوى تركيزه داخل جسم الإنسان فقد يسلك جزء منه الخروج عن طريق الحوصلة المرارية وعادة يكون في هيئة سداسي التكافؤ .

وبتعرض خنازير غنيا بالاستنشاق له أدى لزيادة تركيزه بالعظام بينما حقن الموليبدينم المشع أدي لزيادة في مستواه في الكبد والكلى بالإضافة إلى ظهوره بصورة مرتفعة جدا في الغدد الصماء ( Endocrine glands )

السمية (Toxicity) :

عندما تحتوى مراعى البقر والغنم على٢٠-١٠٠ جزء في المليون منه فإنها تسبب مرضا بها يعرف باسم ( Teart ) ويتميز بحدوث أنيميا و معدل نمو فقير مع وجود إسهال ويمكن التخلص من المرض بإعطاء الأبقار أو الغنم النحاس أو الكبريتات في غذائها مع إقصاء الحيوانات عن تلك المراعى

أما التعرض لمدة طويلة فيؤدى إلى حدوث تشوهات في مفاصل الحيوانات وقد أثبتت الدراسات العديدة وجود الاختلافات في سمية أملاحه فمثلا تستطيع الفئران الكبيرة تحمل ٥٠٠ ملليجرام / كجم / يوم من كبريتيد الموليبدينم بينما المركبات سداسية التكافيء أعطت سمية أعلى . وعند تعرض الفئران الكبيرة لثالث أكسيد الموليبيدينم بجرعة ١٠٠ ملليجرام / كجم / يوم عن طريق الاستنشاق أدى ذلك إلى حدوث تهيجات في العين والأغشية المخاطية انتهت بالموت . وتعرض الحيوانات المتكرر لجرعات عالية أدى إلى تآكل وتهتك الكبد والكلى . كما تؤدى الزيادة منه إلى تشوه عصبي وإزالة الغشاء الميليني المغلف للأعصاب ( Demyeylination ) بالإضافة إلى تماثل التحلل و التآكل للمادة البيضاء ( White matter ) في الخراف .

وسمية الموليبيدينم وعلاقته مع المعادن الأخرى وخاصة في حالة الأبقار والغنم مؤكد فيعمل النحاس على تراكم الموليبيدينم في كبدها وقد يعمل على تضاد امتصاصه من الغذاء فإذا ما تبادل أسبوعيا إعطاء النحاس مع يأخذه الحيوان من مرعاه من الموليبيدينم أدى ذلك إلى حالة مرضية حيث تعاني الحيوانات من أعراض مرض (Teart) كذلك فإن الكبريتات تحل محل الموليبيدينم في الجسم و قد يرجع ذلك إلى اختزال الأكسيد في الكبد مكونا كبريتيد النحاس ( Copper sulfide ) وهو بدوره ما يؤدى إلى نقص النحاس الفعال . وبالتغذية على غذاء يحتوى على التنجستات (Tungstate) يحل محل الموليبيدينم هذا بالإضافة إلى أن الموليبيدينم يشجع الاحتفاظ بالفلورايد وعليه يقلل من تآكل الأسنان .

# البـــاب الخامس

# ملوثات الهواء الجسيمية

## ملوثات الهواء الجوي الجسمية ( Air particulate pollutants )

ملوثات الهواء الجوي الجسمية هي ملوثات منتشرة في الهواء الجوي المحيط للكرة الأرضية في صورة جسيمات صغيرة صلبة أو بصورة قطرات سائلة ( Liquid Droplets) ذلك باستثناء القطرات المائية .

وهذه الجسيمات تتفاوت وتختلف في أحجامها ( نصف قطرها ) ولهذا ينقسم إلى :

### ١-ملوثات جسمية دقيقة (ميكرونية) : Micro Particles

تتراوح أقطارها في حدود ٠,٠٠٠٢ميكرون وتظل عالقة بالهواء الجوي ومنتشرة به ويحملها لمسافات بعيدة وهو ما زالت عالقة به .
وتختلف مصدر هذه الجسيمات فقد تنتج مواد من المساحيق الصلبة (Powders)أو من رش السوائل بعد تبخر المذيب منها كما أنها تختلف من حيث طبيعة مصدرها : Nature Source ولهذا تقسم إلى :

١-جسيمات حجرية الأصل : مثل الرمال والحصى .
٢-جسيمات معدنية الأصل : مثل الحديد والنحاس .
٣-جسيمات ملحية الأصل : مثل جسيمات أملاح الحديد والزرنيخ والرصاص .
٤-جسيمات نباتية الأصل : مثل جسيمات أو غبار القطن ونشارة الخشب .
٥-جسيمات أو ايروسولات ملح مياه البحر : Sea Salt Aerosols
٦-جسيمات نحاسية ( نحات التربة ) Soil Erosion والمؤدية لعواصف رملية.
٧-جسيمات ناتجة عن عمليات الاحتراق .
٨-جسيمات بركانية ناتجة من نشاط بركاني Volcanic Activity
كذلك تنقسم الجسيمات الملوثة للهواء الجوي إلى :
١-جسيمات أولية ( Primary Particles ) : وهي الجسيمات المنفردة مباشرة للهواء الجوي بأية من الطرق السابقة . وتبلغ نسبة إنتاج الجسيمات الأولية ( Anthropoginic) أقل من ٨% من الإنتاج الطبيعي .

٢-جسيمات ثانوية (Secondary Particles) : وهي الجسيمات المتكونة في الغلاف الجوي بواسطة تجمع (Agglomeration) أو بتفاعل الغازات المتنوعة بإذابتها في ماء القطرات مثل أكاسيد الكبريت ثم ذوبانها في هذه القطرات المائية وتكون حمض الكبريتيك . وزيادة الجسيمات الثانوية تؤدي لزيادة ايروسولات ملح البحر الداخلة للهواء الجوي كل سنة وهي جسيمات ثانوية (Un-Anthorpoginic) وتبلغ ٢٠% .

**١-ملوثات الهواء الجوي الجسيمية الغازية (Air Dusts Particulate Pollutants)**

جسيمات صلبة غبارية أو ترابية ( Dusts) دقيقة ( Fine particles) ناتجة من عمليات الطحن أو التفتيت أو السحق للمواد الصلبة وهي متباينة الحجوم تتراوح أقطارها بين ١-٥٠٠ ميكرون .

والحد المسموح بتواجده في الهواء الجوي لمنطقة عمل (MACwz) هو ٥٠ ميكرجرام /م٣ ، ومصدر بثها في الغلاف الجوي هو الأنشطة العمرانية ووسائل النقل المختلفة وأماكن حرق القمامة المفتوحة وكمائن الطوب ومداخن المنازل والمصانع . أما مصر بثها الطبيعي في الغلاف الجوي ينحصر في البراكين وبخار أملاح مياه المحيطات والبحار والمسطحات المائية . أما الرياح التي تهب على الصحاري وأثناء وبعد حفر الترع والمصارف وتمهيد الطرق وتنظيفها ( كنسها ) كذلك عقب العمليات الزراعية كالحرث والعزق والتزحيف وتكسير الصخور بالجبال يدويا أو ميكانيكيا وحول المحاجر تمثل مصادر أساسية لهذه الملوثات .

ويؤدي تلوث الهواء الجوي بهذه الجسيمات إلى :

- إعاقة حركة الملاحة الجوية والبحرية والعمل في المطارات والموانى البحرية .
- إعاقة تشغيل كثير من المعدات والأجهزة خاصة الحربية الموجودة في الصحراء كذلك وسائل النقل .

- إعاقة حركة المرور لتجمعها في صورة كثبان رملية على الطرق الصحراوية .
- نحر المنشآت المعدنية والصاج وزجاج السيارات ومصابيحها .
- تراكمها على الأسطح الخضرية للنبات مما يؤدي لسد ثغورها التنفسية والمسام علاوة على حدوث ضرر ميكانيكي بصورة خدوش أو صنفرة لأسطح المجموع الخضري وقد تصل لكسر الأفرع لزيادة النحر مع شدة الرياح وكل هذا يعيق عملية التمثيل الضوئي لحجب السطح الأخضر جزئيا عن الضوء كذلك فتراكمها على مياسيم ( كرابل ) الأزهار يعيق عملية الإخصاب فلا تعطي محصول جيد .

وتنقسم ملوثات الهواء الجسيمية ( الغبارية ) إلى :

- جسيمات حية (Viable Particulates) : كالبكتريا والفطر والخميرة وجراثيمها .

- جسيمات غير حية (Non Viable Particulates) : حيث تتكون بتكسير المواد (Break Down) أو من خلال تجمعها ( Agglomeration ) أو كايروسولات لملح البحر : Sea Salt Aerosols وهي مصدر فردي للجسيمات الهوائية وتتكون بواسطة الدفع الأرتطامي (Bursting) لماء البحر فينفرد العديد من القطرات الدقيقة (Tiny) حيث يتبخر الماء ويبقى الملح .

وتستجيب الطحالب والأشن للغبار المعدني بالهواء الملوث كما تلعب دورها في تنقية المياه من المعادن السامة في مياه الشرب بالأنهار والبحيرات العذبة ( الحلوة ) كذلك يستخدم عمال المناجم طيور الكناري لمعرفة مدى التسمم الغازي في أنفاق المنجم أثناء العمل فدرجة تغريدها دليل على وجود غاز سام لشدة حساسيتها عن الإنسان .

جدول رقم (٥-١) : الأتربة والجسيمات الصلبة ( التي لاتزيد قطرها عن ١٠ ميكرون ) والجسيمات السائلة العالقة

| الملوث | التلوث ( مللج/م٣ ) | بالتعرض |
| --- | --- | --- |
| | ٧ ساعات | ٢٤ ساعة |
| رصاص | ٠,٢ | ٠,١٤ |
| منجنيز | ٦ | ٠,٢ |
| زئبق | ٠,١ | ٠,٠٠٣ |
| فوسفور | ٠,١ | ٠,٠٠٥ |
| زرنيخ | ٠,٥ | ٠,٠٠٥ |
| تليوبوم | ٠,١ | ٠,٠٠٥ |
| باريوم | ٠,٥ | ٠,٠٠٥ |
| كادميوم | ٠,١ | ٠,٠٠٥ |
| أنتيمون | ٠,٥ | ٠,٠٠٥ |
| سيانيوم | ٠,١ | ٠,٠٠٥ |
| أكاسيد حديد | ٠,١٥ | ٠,٥ |
| فلوريدات | ٢,٥ | ٠,٠٨ |
| أكسيد زنك | ١٥ | ٠,٥ |
| أكسيد ماغنسيوم | ١٥ | ٠,٥ |
| رابع ايثيل الرصاص | ٠,٠٧٥ | – |
| سيانيد | ٠,٥ | ٠,١٧ |
| سلفيد الفوسفور | ١ | ٠,٠٣ |
| كلور داى فينيل | ٠,١ | ٠,٠٣ |
| حمض كلوريد الفوسفور | ١ | ٠,٠٣ |
| داى نيترو تولوين | ٠,٥ | ٠,٠٥ |
| ددت | ١ | ٠,٠٢ |
| أسبستوس | ١٨٠ | – |
| حمض كبريتك | ١ | ٠,١ |
| تراب غير محتوي على سيليكا | ١٨٠٠ | ٥٠ |
| ميكا تحتوي على>٥%سيليكا | ٧٠٠ | – |
| أسمنت بوتولاندي | ١٨٠٠ | ٦٠ |
| سيليكا ( >٥٠%سيليكا حرة | ١٨٠ | ٦ |
| تلك | ٧٠٠ | – |
| أتربة منظفات | ٧٠٠ | – |

## ١-١ الغبار الساقط ( المتراكم) :

وتتراوح حجم جسيماته بين ٠,٠١-١٠٠ ميكرون لذا تترسب من الهواء الحامل لها ويستقر على سطح الأرض وما عليها لثقل وزنها بفعل الجاذبية الأرضية خاصة عند هدوء سرعة الرياح وضعف تيارات الحمل الصاعدة أو انعدامها في الصباح الباكر.

وليس لهذه الجسيمات الساقطة ( المتراكمة ) أضرار أو خطورة على الجهاز التنفسي فالحاجز الأنفي يمنعها من الوصول للرئتين ويطرد ما يترسب منها بالكحة والسعال ومن أمثلتها :

### ١-١-١-الدخان : : Smog

وهي جسيمات دقيقة غبارية اقل من ميكرون تحتوي على نسبة عالية من الكربون كمكون أساسي نتيجة الاحتراق الغير كامل ( محركات البنزين والديزل )
وقد تكون في صورة قطرات سائلة متكاثفة وتتحول بارتفاع درجة الحرارة أو انخفاض الضغط للدخان .

أما السناج ( الهباب Soot ) فهو جسيمات دقيقة غبارية اقل من ميكرون أيضا وزيادة نسبته تؤدي لحجب الرؤية ( كما في منطقة عين الصيرة - القاهرة ) . ويكثر وجوده حول كمائن حرق الطوب ويؤدي استمرار التعرض له الإصابة بسرطان الرئة لما تحتويه من هيدروكربونات ومعادن ثقيلة وأكاسيد كبريتية وارتفاع درجة تلوث الهواء الجوي بها مما أدى إلى الحوادث التالية:

أ -مدينة دونورا بقاطعة يتسلفانيا ١٩٤٨ والتي تحتط بتلال مرتفعة تعوق حركة الرياح والهواء حيث حدث بها تغيير فجائي في درجة الحرارة وحل تيار دافئ محل تيار بارد وبالتالي منع الدخان والضباب (Fog) من الارتفاع لأعلى فظلت الأدخنة السمراء والحمراء والصفراء كسحابة حبيسة

تخيم على سماء المقاطعة لمدة ٧ يوم أصيب خلالها ستة آلاف نسمة بأمراض صدرية عديدة مات منهم مع العلم بان عدد سكان المقاطعة كان ١٢,٣٠٠ نسمة .

أ- كذلك غيوم لندن عام ١٩٥٢ حيث ساد جو شديد البرودة مما أضطر السكان لاستهلاك كميات كثيرة من الفحم للتدفئة فزاد الدخان بالجو لحد بلغت فيه مستوى الرؤية ١ متر .

ب- ما حدث بولاية لوس أنجلوس الأمريكية عام ١٩٦٩ حيث اضطر الأطباء إلى منع سكان الولاية من الخروج من منازلهم لممارسة رياضة المشي أو الجولف حتى لا تستنشق كميات كبيرة من الهواء الملوث تضر بالجهاز التنفسي كما أمر الطلاب بالمكوث في منازل وعدم الذهاب للمدارس .

**١-١-٢- الضباب Fog**

وهو قطرات سائلة متكاثفة متباينة الحجم ومن أنواع مركبة من المواد حيث تنتج من تكثيف بخار الماء علويا بالسماء ويتحول لغيوم تعلق بالهواء وترى بالعين المجردة خاصة في الصباح الباكر وبجانب الطرق الزراعية .

وقد يختلف الضباب عن السناج (Soot) الناتج من مداخن المنازل والمطاعم والمصانع والمحركات . وغالبا ما تكون بصورة كروية يقل قطرها عن ١ ميكرون .

**١-١-٣- الأبخرة المعدنية: Fumes**

وهي جسيمات معدنية ومواد عضوية متكاثفة (Condensed Vaporous) تتراوح أقطارها بين ٠,٠١ - ١ ميكرون ، وغالبا ما تكون بشكل كروي أو صفائحي (١-١٠٠ ميكرون ) ويؤدي استمرار التعرض لها الإصابة بسرطان الرئة لما تحتوي من هيدروكربونات وأبخرة معادن

غالبا ما تتكون ثقيلة وأكاسيد كبريتية خاصة ثالث أكسيد الكبريت واكاسيد حديد ورصاص تبث من مداخن مصانع الحديد والصلب وسبائك المعـادن كذلك مداخن المصانع المستخدمة للفحم بأنواعه مصدر للوقود .

١-١-٤- الرذاذ (Mist)

جسيمات سائلة متكاثفة متباينة الحجم ( ١-٢ ميكرون) تتعلق بــالجو لفترة وترى بالعين أثناء تغلغلها بالـــهواء قبــل ســقوطها واســتقرارها ووجودها بالهواء الجوي يعيق الرؤية .

١-١-٥- غبار الأسمنت والسيليكا والتلك والقطن :

حيث تبث غبار ألا سمنت من مصانع طحن وسحق الصخــور مــن المصنع منها الأسمنت كما يبث غبار السيليكا ( الرمل النــاعم النقــي : ثالث أكسيد السيليكون $Sio_3$ من مناطق المناجم والمصانع الخاصة بطحــن وعمل الزجاج ويؤدي استنشاقها لتليف الرئة ( مرضى الغبار الرئــوي : Silicosis ) وقد يؤدي لسل في الحالات المتقدمة في حين أنه فـــي نفـس الوقت ضروري لبناء الـــهيكل العظمــي بمراحلـــه الأولـــى فـــي بنــاء الغضاريف وجدر الشرايين والميتوكوندريا ولكن زيادته في الجسم يــؤدي لترسبه في الكلى والحالب والمثانة في صورة حصوات .

كذلك يبث غبار الأسبستوس ( الحرير الصخـــري ) فــهي أليــاف معدنية بطول ٥ ميكروميتر وسمك ٢٠ ميكرون وتختلــف تبعـا لنــوع وطبيعة معدنها ( سيليكات حديد أو ماغنسيوم ) ويستخدم فـــي صناعــة العوازل وأجهزة التكييف والأسقف وتيل الفرامل وأسطوانات الدبرياج .

كذلك يبث غبار القطن والكتان بالمناطق المحيطة بالمحالج ويـــؤدي لسل الحلاجين ( بيسينوسس ) .

كذلك يبث غبار أثناء قطع الخشب وتصنيعه وقطع وعصر وطحـــن مصاصة القصب لتصنيع الخشب الصيني منها وأبخرة وغبـــار الصمــغ العربي أثناء تصاعده عند عمليات الصباغة المختلفة .

ومن الأهمية بمكان الأخذ في الاعتبار الخطورة الكبيرة عندما يحمـل مثل هذا الغبار لميكروبات بكترية أو فيروسية أو فطرية نامية عليه فـــي الأجواء الرطبة ومقدرة هذه الميكروبات على اختراق الجلد والأغشـــية

المخاطية الرقيقة التي تترسب عليها مثل هذه الدقائق كما يحدث في مرض الأسبستوسيس فتحدث تقرحات ثم تسري مع الدم وتخترق الجهاز التنفسي ويستقر بالحويصلات الهوائية المسببة تلف و تليف رئوي والتهاب يؤدي لضيق التنفس وتكلس غشاء البللور المحيط بالرئة فتقل مرونته مما يصعب بدورة خروج هواء الزفير أي احتباس الهواء بالرئة Emphysmia : تنتهي بسرطان رئة وحنجرة أو معدة . أما حركتها مع الدم فتؤدي لجروح وتجريح مستمر بالأنسجة الملامسة لها وتسبب سل رئوي فموت .

ويقاس مدى تلوث الهواء الجوي بهذه الجسيمات العالقة الغبارية أو المتراكمة بقياس عددها /سم٢ ثم تجمع وتعرف نوعيا حيث يتم التعرف على العناصر الأساسية بها من خلال ترشيح الهواء الجوي المار خلال مراشح خاصة حجم ثقوبها ٠,٨ ميكروميتر مكعب ثم تفرد على شريحة وتعد ميكروسكوبيا .

وقد تثبت (Fixation) على شريحة قبل العد والفحص باستخدام محلول ٠,٢٥ ميثيل ميتا كريلات ( Methyl m-crilate ) المذابة في الكلوروفلورم ويساعد على فردها جيدا وضع نقطة من جليسريل تراى أسيتات .

٢- الغبار العالق Suspended – Particulate :

جسيمات غازية دقيقة الجسم ( ٠,١ - ١٠ ميكرون ) تظل عالقة في الهواء الجوي لفترة طويلة وإذا ما ترسبت تترسب ببطيء ويصل عددها ١٠ مليون / سم٣ والحد المسموح بتواجدها في الهواء الجوي عالميا هو ٧٥ ميكروجرام / م٣ أي ١٠٨ طن / كم٢ / سنة . وتختلف من منطقة إلى أخرى تبعا للأنشطة فيها وتصل بمنطقة حلوان الصناعية إلى ٣٧٠ طن / طن/ كم٢/ سنة وبأسيوط ٩٦ طن / كم٢/ سنه وبلغت بالكويت ٤٥٧ طن / كم٢/سنه .

وخطورتها تكمن في صغر جسيماتها فتظل عالقة بالهواء مما يتيح فرصة استنشاقها مع الهواء عبر الأنف ثم القصبات الهوائية فالحويصلات الهوائية حيث تستقر بها وتلتصق بالشعيرات والخلايا المبطنة والإفرازات المخاطية وإذا ما أخذنا في الاعتبار أن عملية التنفس تتم من خلال عمليتي شهيق وزفير تتم بمعدل ١٧-١٨ مرة / دقيقة خلالها يحصل الدم على الأكسجين من الهواء الجوي المستنشق وطرد ثاني أكسيد الكربون فإذا علمنا أن بكل عملية شهيق يتحصل فيها الإنسان على ٢/١ لتر هواء أي بمعدل ١٢,٩٦ م٣ هواء يوميا (٢/١ x ١٨ x ٦٠ x ٢٤ ) وهو ما يعادل ١٥ كيلوجرام يوميا أو ٣,٦ مليون لتر / سنويا أي ما يعادل ٥,٤٧٥ طن سنويا وهذه الكمية من الهواء والذي غالبا ما يكون ملوث ومحمل بالجسيمات العالقة الدقيقة ، فإن الأرقام السابقة تظهر خطورة مدي تلوث الهواء على الجهاز التنفسي ولهذا نجد أن الله سبحانه وتعالى خلق لنا الجهاز التنفسي بطريقة متآلفة من عدد من الأعضاء ذات الأنسجة المتفاوتة والملائمة لوظيفتها والمتحكمة في دخول وخروج الهواء الجوي منها واليها علاوة على تكيفها لدرجة حرارته وتثبيت درجة رطوبته وهو ما يتم في الأنف كأول جزء بمدخل الجهاز التنفسي حيث تبطن بغشاء مخاطي غني بالغدد المخاطية لترطيب الهواء وغنى في نفس الوقت بالشعيرات الدموية لتكييف درجة حرارة الهواء المستنشق ومزودة بشعيرات كثيفة تحجز أكبر قدر من الجسيمات العالقة في الهواء المستنشق كمصفاة للتنقية ومنها يمر للبلعوم فلسان المزمار بأول الحنجرة والذي يقوم بغلقها عند بلغ الطعام فالحنجرة ثم القصبة الهوائية والشعيبتين الهوائيتين وكل منهما مبطنة من الداخل بغشاء مخاطي به أهداب كثيرة تندفع الإفرازات وذرات الجسيمات العالقة بها للخارج بغرض التخلص منها . ولكن كلما صغر حجم هذه الجسيمات كلما سهل نفاذها ووصولها لأدق تركيبات بالجهاز التنفسي وهي الحويصلات الهوائية كذلك كلما زاد تركيزها بالهواء المستنشق كلما زاد تركيزها بداخل الرئة .

ويؤدي تلوث الهواء الجوي بهذه الجسيمات لرفع درجة حرارته ورطوبته النسبية والضغط الجوي وبالتالي حركة الهواء وهو ما يؤثر

على مستوى نشاط المراكز العصبية ومرونة الجلد وجفاف الأغشية المخاطية ومستوى ماء الجسم وهذا ينجم عنه اختلاف في مستوي أداء العمليات الفسيولوجية فارتفاع الضغط يصيب الكائنات بصعوبة التنفس .
وتعد الإناث أكثر من الذكور خاصة الرجال إصابة بالتغيرات الرئوية لتعرضهن لوقت طويل وخاصة ربات البيوت لغبار المطبخ (٠,٠١ – ١ ميكرون) والتي تجد طريقها للرئة خلال الطبخ (القلي) والكنس وتنظيف السجاد والموكيت وهي المسببات الأولى للإصابة بالربو .

ويقاس مدى تلوث الهواء الجوي بالجسيمات الغبارية المتراكمة والعالقة بعد ترسبها أو ترشيحها بأي من الطرق التالية ثم تقديرها .

## طرق عزل ملوثات الهواء الجوي الجسمية عقب انبعاثها

يتم عزل ملوثات الهواء الجسيمية من الهواء الملوث بمجرد انبعاثها أو بثها من مصدرها فقد يركب مرشح (Filter) على مداخن المصانع الخاصة بتجهيز وطحن وتعبئة الأسمنت حيث لا تفيد تعلية المداخن فيحد من بثها أو التخلص منها .
وكما سبق تتفاوت هذه الجسيمات في درجة أحجامها فمنها الصغيرة جدا (كالدخان – الضباب والأبخرة ) وغالبا ما تكون بشكل دقائق كروية أو صفائح أو بصورة ليفية (fibers) أو صفائحية ( Flacks) أو إسفنجية مثقبة تحتوي ثقوبها على غازات ، وعليه فتبعا لتفاوت الحجم والشكل تختلف طرق العزل والتخلص منها ، لذا فمن الأهمية بمكان إجراء تحليل أولي لها لمعرفة حجمها وشكلها قبل التخطيط لعزلها :

## عزل ملوثات الهواء الجوي الجسيمية بالترسيب :

يتم عزل الملوثات الجسيمية المنتشرة بالهواء الجوي بطرق تعتمد على وزنها من خلال ترسيبها بإحدى الطرق التي غالبا ما تعتمد على صفاتها الطبيعية والكيميائية ، وفيما يلي بعض الأمثلة :

## ١-١-غرفة الترسيب : Settling Chamber

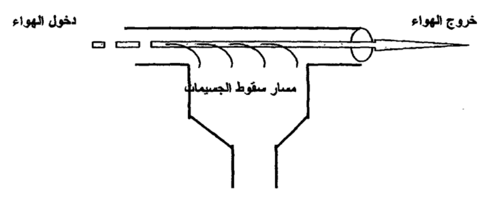
ابسط وسائل الترسيب تصميما للجسيمات العالقة بالهواء فهي بمثابة عـزل ميكانيكي جانبي من خلال خفض سرعة الهواء الملوث المار مع تغير اتجـــاه مما يؤدي بدوره لترسيب الجسيمات العالقة به تحت تأثير الجاذبية وبســـرعة تعتمد على شكل وحجم وكثافة هذه الجسيمات بالإضافة إلى لزوجـــة الـــهواء المنتشرة فيه ، شكل رقم (٥-١) ومن خلال قانون ستوك يتم حساب :

**سرعة هبوطها : W=**
**الجاذبية الأرضية (g) x مربع قطر الجسيم ($d^2$) xكثافة الجسم (δ) – كثافة الغـــاز المنتشرة فيه (p) لزوجة الغاز (n) x ١٨ .**

**كما يمكن حساب وقت الترسيب (t) : =**
**ارتفاع منطقة الترسيب/وزن الجسيمة(w) طول غرفة الترسيب (L)/سرعة الهواء (V)**

وقد تهمل قيمة كثافة الغاز المنتشرة فيه الجسيمات وهـــو الـــهواء ( P ) لصغرها مقارنة بكثافة الجسيمات وعموما يطبق هذا القانون على الجســيمات المتراوح قطرها بين ١٠٠-١٠٠٠ ميكرون حيث يعطي القانون نتائج اقـــل دقة مع الجسيمات الأصغر من هذا المدى لتأثرها بالحركة البر وانية .

وبدراسة التوزيع التكراري لحجوم الجسيمات (التوزيع الحجمـــي ) مـــع سرعة هواء معينة يمكن تحديد مواصفات (أبعاد) غرفة الترسيب :



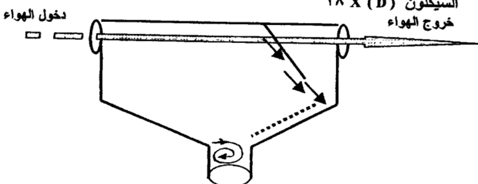

شكل رقم(٥-١):تخطيط لإحدى نماذج غرف عزل ملوثات الهواءالجسيمة

## ١-٢-غرفة الصد :الطرد المركزي : القصور الذاتي
(Baffle Chamber)

حيث تستغل الطاقة الحركية للجسيمات عند التغير الفجائي لمسار الهواء الحامل للجسيمات العالقة (دوران إعصاري : دوامة ) فتلعب هنا قوة الطرد المركزي دورها في فصل الجسيمات بالترسيب ، شكل رقم () .

ولقد أمكن بتصميم خاص الجمع بين خاصتي تغير الاتجاه وقوة طرد الدوران المركزي في غرفة واحدة سميت بالسيكلون ( cyclone ) فتتأثر الجسيمة بقوة الجاذبية المؤثرة على الجسيم ( F ) والتي تساوي كتلته ( M ) في عجلة الجاذبية ( g ) وبقوة الطرد المركزي (مربع سرعة الهواء ( $V^2$ ) / قطر الدوران ( R ) ) أي أنها غرفة ترسيب يعتمد مبدأ الترسيب فيها على قوة الطرد المركزي عند التغير الحاد في اتجاه الهواء لأسفل فترتطم بالقاع وكلما زادت حدة تغير الاتجاه كلما زاد فعل الطرد المركزي على الجسيمات. كما انه عند خروج تيار الهواء من الغرفة فأنه يكون دوامات أصغر قطرا وعليه تعتمد كفاءة السيكلون على حجمه وصفات الهواء الحامل وحجم الجسيمات وشكلها ووزنها ، وعليه تكون :

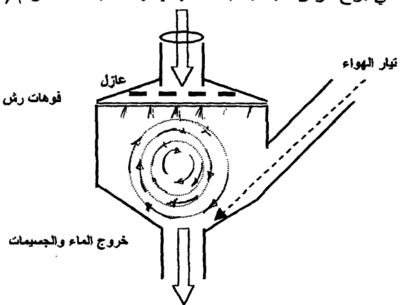
كفاءة السيكلون ( E ) =
كثافة الحجم( δ ) . مربع قطرها( $d^2$ ) . سرعة الهواء عند الدخول/لزوجة الغاز (n) . قطر السيكلون ( D ) X ١٨




شكل رقم (٥-٢): رسم تخطيطي لإحدى نماذج غرف عزل ملوثات الهواء الجسيمية بالصد (الطرد المركزي)

## ١-٣- عزل الجسيمات بالغسيل : Scrubbing

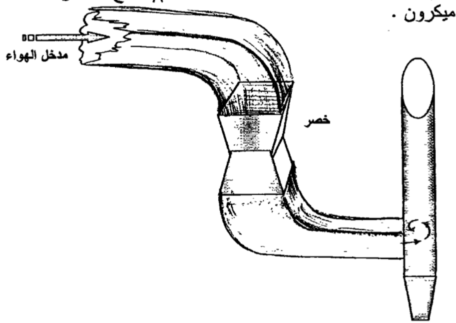
حيث يتم عزل الجسيمات نتيجة تلامسها لقطـــرات المـــاء (كعـــزل ميكانيكي رطب) حيث تقوم القطرات بخفض سرعة الهواء وتغير اتجاهـه وهنا يتحد فعلى الجاذبية والقصور الذاتي مما يؤدي لزيادة عجلة الجاذبيـة ، كذلك تتحد الشحنة الألكتروستاتيكية للجسم والمخالفة لمثيلتـــها بقطـــرة الماء فيتجاذبا علاوة على تأثير ظاهرة الحركـــة البروانيـــة للجســيمات الصغيرة (<١٠ ميكرون) بجانب أن ملامسة القطرات للـــهواء الحـــامل تخفض حرارته وتشبعه بالرطوبة فيزداد تكثيف أبخرة المـــاء بصـــورة قطرات على سطح الجسيمة فتتكون بذلك انويـــة كبـــيرة تعزلـــها عـــن المجاورة لها وهنا تبدأ البشابير (فوهات الرش) عملها بواسطته ســـرعة تيار الهواء فكلما زادت سرعة الهواء الملوث المار يزداد تحفيزها للـــرش في برج الرش الجاذب (Gravity Spray Tower) ، شكل رقم (٥-٣) .




شكل رقم (٥-٣): تخطيط يوضح إحدى نماذج غرف عزل ملوثات الهواء الجسيمية بالغسيل .

## ١-٤-وحدة الغسيل ذات الطاقة العالية : Venturi High Energy Serubbine

وفيها تكون فتحة الدخول أوسع ثم تنحصر تدريجيا فتتصارع جزئيات الهواء نحو الخصر فتتغير سرعته فترسب الجسيمات بكفاءة تساوي تركيز الجسيمات الداخلة - الخارجة / الداخلة x ١٠٠ ، شكل رقم (٥-٤) .
فتبلغ كفاءتها ٤٢% بهواء سرعة ١٥ م / ث مع قطرات ماء ٣٢٠ ميكرون
فتبلغ كفاءتها ٧٥% بهواء سرعة ٣٠ م / ث مع قطرات ماء ١٦٠ ميكرون
فتبلغ كفاءتها ٩٥% بهواء سرعة ٦٠ م / ث مع قطرات ماء ٨٠ ميكرون .
فتبلغ كفاءتها ٩٩% بهواء سرعة ٩٠-١٢٠م/ث مع قطرات ماء٥٥-٤٠ ميكرون .




شكل رقم (٥-٤) : رسم تخطيطي يوضح إحدى نماذج غرف عزل ملوثات الهواء الجسيمية بالغسيل ذو الطاقة العالية .

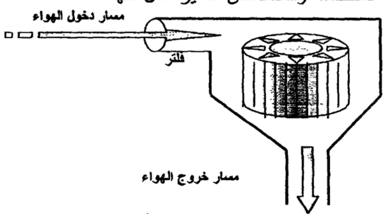
## ٢- عزل ملوثات الهواء الجوي الجسيمية بالترشيح :

وهي طرق عزل للملوثات بالحجز طبيعي للجسيمات الملوثة للهواء باستخدام وسط مسامي طبيعي أو صناعي يعوق مرور الجسيمات ذات القطر

الأكبر من الثقوب ويمرر فقط الهواء ويتم اختيار هذا الوسط المسامي بما يتناسب و حجم وكمية وتركيب الجسيمات الطبيعي والكيميائي وسرعة وحرارة الهواء حتى لا تتأثر هذه الملوثات الجسيمة ويراعى تنظيف المرشح من وقت لأخر خاصة إذا ما التصقت ببعض هذه الجسيمات بالمرشح والتي غالبا ما تكون صغيرة ومشحونة ويجب الأخذ في الاعتبار أن الثقوب قد تؤدي لتغير فجائي في اتجاه مسار حركة الهواء فترسب الجسيمات بجانب المرشح أما الجسيمات الدقيقة والتي تنفذ من المرشح فترسب غالبيتها بحركتها البروانية وفيما يلي بعض الأمثلة :

### ٢-١ حصيرة الألياف : Fabrous Mata

حيث تشكل الألياف ( قطن - صوف - نايلون-صوف زجاجي ) بهيئة حصر (mats) ذات مسافات بينية مختلفة وكثافة متفاوتة حيث تمر بالتالي خلالها الهواء بسرعات متفاوتة ٢٠-٥٠ م / د فتحجز الجسيمات الأكبر في قطرها عن الثقوب البينية شكل رقم (٥-٥) فكلما زادت كثافتها أي درجة كبسها قلت حجم الجسيمات التي تحجزها ويفضل استخدامها مع ملوثات الهواء الجسيمية ذات التركيز المنخفض والجدول رقم (٥-٢) يوضح أمثلة لبعض الألياف المستخدمة والخصائص المميزة لكل منها .




شكل رقم (٥-٥) : رسم تخطيطي يوضح إحدى نماذج المرشحات المستخدمة في عزل ملوثات الهواء الجسيمية بالترشيح

### ٢-٢ المرشح الليفي : Fabric Filter

مرشح ليفي أو لبادي يستخدم مع تيار الهواء الشديد حيث كفاءته في العزل عالية ويصمم بحيث يكون معدل تصرف الهواء خلاله منخفض (٦-١٢سم) وكثافة الليف أو اللباد غير كبيرة حتى لا يضيع ضغط الهواء وهنا لا توجد علاقة بين معدل تعرف الهواء وكثافته أو بين كفاءته وتركيز الجسيمات بالهواء فيعتمد نجاحه على عاملين :

أ-إمكانية إزالة الجسيمات المتراكمة من وقت لآخر فتزداد كفاءة المرشح

ب-إمكانية تنظيفه بالجريان العكسي ( عكس اتجاه دخول الهواء به ) كما تتوافر إمكانية اختبار مادة الليفة وبهذا تصل كفاءته آلي ٩٩% خاصة مع الجسيمات ذات القطر الصغير ٠,٠١ ميكرون ومناسب للتركيزات المنخفضة والعالية من الجسيمات الملوثة ونوعية الجسيمات المختلفة ( حرة السريان Free Flowing )، ذات الأحرف الحادة والتي تلتف حول الألياف خاصة أثناء التنظيف بالسريان العكسي ( Reverse flowing ) .

ويكون معدل الترشيح اليومي للجسيمات ( مللج / م٣) = وزنها (F) × ١٠٠٠ ÷ حجم الهواء المرشح (Y) م٣/ساعة × ٢٤ ساعة .

جدول رقم(٥-٢) : خصائص مواد الألياف المختلفة

| مادة الليفة | درجة الحرارة المقاومة لها | درجة مقاومتها | |
|---|---|---|---|
| | | للحمض | للقاعدة |
| الصوف | ٩٠ | عالية | متوسطة |
| القطن | ٩٠ | منخفضة | عالية |
| النايلون | ١١٠ | منخفضة | عالية |
| أورلون | ١٢٠ | عالية | متوسطة |
| تريلين | ١٣٠ | عالية | عالية |
| نورسكس | ٢٠٠ | متوسطة | عالية |
| تفلون | ٢٣٠ | عالية | عالية |
| صوف زجاجي | ٢٧٠ | متوسطة | متوسطة |
| حديد مقاوم للصدأ | ٤٠٠ | عالية | عالية |

### ٣- عزل ملوثات الهواء الجوي الجسيمية بالترسيب الإلكتروني :
**Electronic Precipitation:**

حيث تبنى فكرة عزل الملوثات الجسيمية هنا من خلال امـــرار الـــهواء الملوث على مجال كهربي متأين من قطبين كهربين يبلغ الفرق فـــي الجـــهد بينهما ٢٥-١٠٠ كيلو كهربي ( Corona Discharge ) فتكتسب الجسيمات شـــحنة كهربية سالبة تجعلها تتحرك نحو القطب بموجب وتتراكم عليه و تزال مـــن عليه من وقت لآخر بسهولة لفحصها .

وهنا تتأثر سرعة حركة الجسيمات تجاه القطب علـــى عوامـــل يصعـــب التحكم فيها لذا يعتمد تصميمها على الخـــبرة المتعاقبـــة وليســـت معطيـــات رياضية وهي :

**أ- الجريان الانسيابي : Laminar Flow**
لتصرف الهواء ولزوجته ودرجة حرارته وسرعة ورطوبته الغير محبذه
**ب- قطر الجسيمات :**
وشكلها وكثافتها وتركيبها فيمكنها إزالة جسيمات ذات قطر ابتـــداء مـــن ٠,٠١ ميكرون.
**ج- قوة المجال الكهربي :**
ودرجة حرارته والتي يجب وإلا تزيد عـــن ٤٥٠°م ونوعيـــة الســـبائك المصنع منها لتفادي التآكل .

### ٤- عزل ملوثات الهواء الجوي الجسيمية بالموجـــات الصوتيـــة والفـــوق صوتية:

تتميز بتجميعها جسيمات سائلة ( ضباب Mist ) لحمض معتمدة علـــى الطاقة الصوتية للمساعدة في تكتل الجسيمات مما يســـهل عزلـــها إلا أن هذه الطريقة تضر بأذن العاملين والمحيطين بـــها بالإضافـــة لاحتياجـــها لطاقة عالية لإعطاء الموجات الفوق صوتية .

### ٥- شريط جمع النماذج الجسيمية والدخان :Sticker tape

شريط ورقي بقطر ٢٥ سم يقوم بجمع الجسيمات / ٥ دقائق / ساعة ثم يجزم أو يعرض للأشعة منسوبا إلى سرعة الهواء المار عليه في زمن التعريض وتكون القيمة الناتجة في صورة :

أ- معامل ضباب خفيف (.Haze Coeff)

ب- معامل امتصاص (COH)

حيث تمثل وحدة COH بكمية الجسيمات المؤدية لكثافة ضوئية قدرها ٠,٠١ ويعطي الجهاز قراءات COH/١٠٠٠ م طول من الهواء ويعيبها عدم إمكانية القياس للجسيمات السائلة أو التوزيع الحجمي لها ولهذا طور بأشعة بيتا بدلا من الضوء العادي .

### قياس تلوث الهواء الجوي بالجسيمات :

ويقاس مدى تلوث الهواء بالجسيمات (العالق والمتراكم) بإحدى الطرق التالية :

**١-الترسيب Sedimentation :**

وذلك تبعا لتفاوتها في الوزن مع فعل الجاذبية الأرضية.

**٢-الترشيح Filtration :**

وذلك تبعا لتفاوتها في الحجم الجسمي (التجزئة الحجمية Size Fractionation).

**٣-الترسيب الحراري : Thermal Precipitation :**

بامرار تيار الهواء المحمل بها بين قطبين بهما سلك مغطى بمادة غروية وموصل بدائرة كهربية فعند اندفاع الهواء وسريان التيار الكهربي تلتقط الجسيمات الملوثة بين القطبين .

**٤-القصور الذاتي Internal separation :**

حيث يمرر الهواء المحمل بالجسيمات الملوثة خلال زاوية حادة ليدور بعدها في حين معين فترتد الجسيمات وتنفصل لمجموعات تبعا لوزنها حيث تفصل بمناخل مرتبة تنازليا تبعا لطول أقطارها .

٥-المصائد Traps :

لجمع الجسيمات الغبارية العالقة من خلال سحب الهواء لمصيدة فتحتجـز على مرشحات مدرجة / فترة زمنية و في النهاية تحسب كميـــة الجســيمات العالقة من خلال الفرق في وزن ورقة الترشيح قبل وبعد التشغيل .

٦-الوعاء المفتوح ( الأسطح اللاصقة ) :

حيث يتم وضع كمية من الغبار في جردل خلال القياس و بعد الإنـــهاء يتم حساب الوزن الزائد والمعبر عن الغبار المتراكم ( الساقط ) على مساحة الوعاء وطورت بعد ذلك باستخدام جار الغبار المتراكم القياســـي Standard) drvist fall jar) وعند القياس يعبأ لنصفه ماء ثم يوضع داخل صندوق مربـــع وبعد مرور ٣٠ يوم يفحص الماء المتبخر وترفع الأوراق التي قـــد تكـون ترسبت فيه ثم يبخر الماء يوزن الغبار المتراكم ويقسم على قـــاعدة الجـــار ومنها يحسب كمية الغبار بالطن / كم٢ تحت الظروف الطبيعية أو تـــدرس مكوناته لمعرفة فحواها الكيميائي .

٧-قياس الكربون الحر بالغبار المتراكم ( الساقط) :

حيث تؤخذ وزنه ويضاف اليها٢٥سم٣ من حمـــض النـــتريك المركـــز ٧٠% ثم تغلى على سطح ساخن / ٢٠ دقيقة ثـــم يخفـــف المحلـــول الـــى ١٢٥ملل من حمض الهيدروكلوريك ٦ عياري ويترك ٢٤ ساعة . يفصـــل الجزء الغير ذائب بالترشيح ويجفف على درجة ١٠٥ ° م بوزنه المتبقـــي ( ف $_1$) ثم يوضع الجزء الغير ذائب بجفنه موزونة بدقة ويحرق على درجـــة ٥٧٠٠م / ساعتين ثم يوزن ويحسب وزن المتبقي (ف$_2$) .

$$\therefore \text{النسبة المئوية للكربون الحر} = \frac{\text{ف١} - \text{ف٢}}{\text{ف١}} \times ١٠٠$$



# البـــــاب السادس

# تلوث الهواء الجوي بالسموم الزراعية



## تلوث الهواء الجوي بالسموم الزراعية

تعد دراسة سلوك أو انهيار وتداخل جزئيات السموم الزراعية وممثلاتها في الهواء ( كذلك الماء والتربة ) عملية أساسية في المقام الأول للتأكد من أن الهواء الجوي كمكون بيني أساسي لن يكون في خطر من جراء استخدامها فأمسى واضحا دخولها للغلاف الجوي بالعديد من الطرق ( من خلال التطاير والانحراف والتبخر ... بعد المعادلة ) ولكن المراد توضيحه هنا هو الكميات التي تبقى به والتفاعلات التي تتداخل فيها والتي غالبا ما تؤدي لانهيارها في النهاية ، شكل رقم (٦-١) .

فعلى سبيل المثال أستهلكت الولايات المتحدة الأمريكية عام ٨٨ حوالي ١٥ مليون طن من مبيدات الآفات وهذا في حد ذاته يعني وصول ١٥٠٠ مليون كيلو جرام من جزئيات هذه السموم على اختلاف تركيبها للهواء الجوي المحيط بالكرة الأرضية (التربة - المسطحات المائية - الكتلة الحية) كذلك أشارت البحوث أن ٩٥ % من السموم الهيدروكربونية العضوية والمستخدمة في المناطق الاستوائية حيث الارتفاع في درجات الحرارة يكون مسار مآلها أو فقدها الرئيسي عن طريق التطاير والتبخر للهواء الجوي .

أي أن جزئيات السموم الزراعية ومتبقياتها (Residues) في النهاية تجد بعض جزئياتها طريقها للغلاف الجوي من خلال عدة طرق تتفاوت فيما بينها لكنها كلها طرق متعمدة لتلوث الهواء الجوي علاوة على أن تلوث الهواء الجوي بها يبدأ من أماكن تخليقها وتجهيزها وتعبئتها حتى مكان تداولها وتطبيقها حقليا (Out door) أو داخل المنازل (In door) ثم يلي بعد ذلك أماكن غسيل معدات تطبيقها وأماكن التخلص من مبتقيات عبواتها وكذلك عبواتها الفارغة .

وتتوقف كميتها الواصلة للهواء الجوي سواء بتطاير بعض جزئيتها أثناء الرش واندثارها أو انجرافها (Drift)سواء بالرش الأرضي (Ground Spraying) أو الرش الجوي (Aerial Spraying) والأخيرة تمثل اخطر وأقوى مدخل فعال

شكل رقم (٦-١): مسار مدخلات السموم الزراعية للهواء الجوي كإحدى مكونات النظام البيئي

لجزئيات هذه السموم للهواء الجوي وبكلاهما يلاحظ أن نسبة من قطرات الرش خاصة الدقيقة تجرف مع الهواء أما النسبة الباقية فترسب وتسقط على الأسطح المعاملة (غالبا ما تكون نباتية) وعلى سطح التربة من بين المسافات البيئية للأسطح المعاملة وغالبا ما تكون ذات قطرات كبيرة الحجم . أما القطرات المتوسطة الحجم والتي تتوزع على الأسطح المعاملة قد تتحرك نسبة منها مع تيارات الحمل الصاعدة لأعلى بالهواء أو تصطدم بالأسطح السفلية للأسطح البنائية المعاملة وأثناءها تكون قد فقدت كمية من ماء قطراتها بالبخر فيقل وزنها كثيرا وأن لم تصطدم من جديد فأنها تتحرك مع الهواء الساخن لأعلى أي أن النسبة المحددة لما يتلقاه السطح المعامل أو التربة أو الهواء الجوي يتحكم فيها عامل حجم القطرات (Drop Size) كفعل غير مباشر للضغط المستخدم أو أي وسيلة تذرير أخرى وارتفاع مخروط الرش (Spraying Cone) عن السطح العامل وسرعة واتجاه الرياح ودرجة الحرارة أثناء المعاملة ويزيد من درجة وصولها للهواء الجوي أكثر كما سبق استخدام

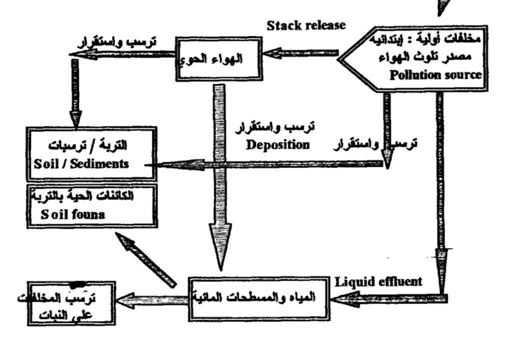
الرش الجوي أو الرش بالحجم المتناهي الدقة (Ultra Low Volume) حيث تـزداد بها أكثر نسبة الفقد في جزئيات المركب بالانجراف مع الهواء ، شـكل رقـم (٦-٢) .

وفي الحقيقة ل يعـد اسـتخدام السـموم الزراعيـة : (Agrotoxicant) أي المبيدات خطيئة بشرية بيئية فاستخدامها أمر لابد منه ولكن هنا يتحتم اتبـاع مفاهيم أسلوب السيطرة المتكاملة على الآفـات (Integrated Pest management IPM) ليتسنى تحقيق الهدف من حيث :

أ -فهم وإدراك النظام البيئي الزراعي (Agroecosystem) بالبيئة المطلوب فيـها اتباع أسلوب السيطرة المتكاملة على الآفات من حيث العمليـات الزراعيـة المختلفة وعدم ترك بقايا محاصيل مصابة بعـد الحصـاد وكذلـك توقيـت المعاملات الزراعية المختلفة (Timing of agrotrestments) واسـتخدام الـطرق الزراعية والميكانيكية والحيوية والطبيعية والوراثية والتشريعية .

ب- تخطيط النظام البيئي الزراعي (Agroecosystem planning) حيـث يعمـل علماء كيمياء المبيدات ( السموم الزراعية ) جنبا إلى جنب مع علماء النبـات والآفات والفسيولوجي مما يحقق في النهاية إنتاج متكامل عالي مـع تجنـب حدوث مشاكل معاكسة .

ج- دراسة العلاقة بين التكاليف والفائدة (Benefit) الناجمة وكميـة الضـرر (Risk) أي اقتصاديات أسلوب السيطرة المتكاملة على الآفات مع الأخذ فـي الاعتبار أنه ليس الحصول على محصول عالي دليل على الفائدة حيث تكثيـف استخدام السموم الزراعية يقود لتقليل أو الحد أو لمنع الفقد فـي المحصـول وليس في زيادته فحوالي ٧٠% من كمية المركب المعامل به تصل للبيئة فـي النهاية وقد تكون بصورة أشد خطورته من المركب نفسه. وإذا ما أننـا فـي الاعتبار النسبة المتساقطة أثناء المعاملة على سطح التربة فنجـد أن نسـبة منها تعود ثانية للهواء الجوي لتطايرها أو لرفعها بتيارات الحمل الصـاعدة أو لتبخرها .




شكل رقم (٦-٢) : مسار التلوث المختلفة بين مكونات النظام البيئي

كذلك فاستخدام المدخنات (Fumigants) في عمليات التدخين المختلفة (Fumigation) وهي مواد أما غازية أو سائلة وذات ضغط بخاري عالي الجودة ودرجة غليان منخفضة وسواء أكان استخدامها بحيز مقفل أو مفتوح ( كالصوامع وأماكن الحجر الزراعي بالمواني والمطارات ) وهنا يزداد مستوى تلوث الهواء لهذه المناطق بالسموم الزراعية كذلك فمعدل ذوبان جزئيات هذه المركبات في الماء أو الرطوبة الجوية النسبية وكذلك نوعية تجهيز المركب السام دورها في زيادة مدى التلوث أيضا فالعوامل الجوية دورها كما سبق مثل سرعة واتجاه الرياح في ساعات النهار كذلك تضاريس المكان كلها عوامل مؤثرة في توزيع وانتشار جزئيات هذه المركبات بالهواء

فسريانها وانتشارها ثم توزيعها بالهواء يحكمه ديناميكيـــات حركــة الــهواء (Aerodynamics) وهو ما يتطلب قياسات دقيقة عن مستوى تركيزها بالــهواء والقياس الدقيق لسرعة واتجاهه والتــدرج الحــراري والمقــاس بالقــابلات الحرارية الساخنة (Asserted Thermocouples) .

كذلك تتأثر سرعة بخر القطرات وتطاير محتواها مــن المركــب الســام المستخدم على نوعية المذيب : مادة التجفيف والتي غالبا مــا يكــون المــاء لرخصه وتوافره والذي غالبا ما يحتوي علـــى متبقيــات الســموم الأخــرى وصلت إليه بالتطاير أو الانجراف أو التشرب ....كذلك فالبخــار المتحــرك فوق الأسطح المعاملة ( نبات - تربة ) وطبيعة هذه الأسطح تتعد من العوامل الهامة والمؤثرة في سريان هذه الأبخرة في الهواء .

فجزئيات هذه السموم والمتفاوتة من حيث تركيبها الطبيعــي والكيميــائي بعد بخرها تتبع دورات يومية معتمدة على الحــــرارة ( مصــدر الشــمس ) ودرجة الثبات الهوائي وكلاهما يصل لذروته عنــد الظــهيرة ثــم ينخفــض تدريجيا بحلول الليل وهنا يقل عامل البخر والتطاير.

والتقنية المقترحة لدراسة عامل التطــاير ( Volatiztion ) تصــور وجــود طبقات من المركب في صورة فيلم رقيق يغطي السطح المعــامل وتفــترض وجود طبقه من المركب مرتبطة بهذا السطح (Stagnate Boundary Layer : SBL) وبسبب ارتباطها فان حركتها تكون متوقفة على الانتشار الجزئيي فهي عــامل محدد ، أما سمك هذه الطبقات فيتوقف على المواد المساعدة المضافــة عنــد تجهيز المركب ( كالمواد المبللة واللاصقة : ( Wetting sticking وعلى طبيعـة السطح المعامل وطريقة تعامله . وتحدث الحركة من هذه الطبقـــة للطبقــات الأخرى بالنقل الدوامي ( Eddy Diffusion) للطبقات المتجــاورة أمــا الطبقــات السطحية منها فيعتمد على النسبة بين الضغــط البخــاري ومعــدل الذوبــان للجزيئى في الماء .

وعملية التطاير عملية معقدة لتداخل العديد من العوامــل المؤثــرة علـــى حركة الجزيئى من والى السطح فهناك عمليتان متزنتان وهما التطـــاير مـــن

التربة ومحلول المركب ومن المركـب ومـن محلـول التربـة وهوائـها و المتأثرتان بكثير من العوامل الطبيعية كالضغط البخاري ومعـدل السـريان وطريقة المعاملة ( فوق سطح التربة أو بدفنها ) ودرجة توزيع التربة حيـث تحل جزئيات الماء محل جزيئات المركب المرتبطة بحبيبات التربة ، كذلـك درجة حرارة التربة فارتفاع الحرارة يزيد من حركة جزئيات المركـب إلـى السطح بالانتشار كذلك يؤدي لانفراد بعض الجزئيات من النسبة الممتصـة والمدمصة على اسطحها وهنا تتداخل عوامل أخرى بطريق غير مباشر مثل احتواء التربة على محتوى عضوي فيزيد النسبة الممتصة وتزيد درجة قـوة الادمصاص ونوع وطبيعة الحبيبات والشحنات عليها ..... ) ، كذلك انسـياب الكتلة مع الماء والذي يسحب للسطح تدريجيا بتأثير عامل السحب التدريجـي لحركة الهواء والتيارات الدوامية الهوائية الساخنة ومستوى درجـة تطـاير لجزئيات المركب ( واتلي تعتمد على الصفات الطبيعية لجزيئـي المركـب ) كما أن درجة الحرارة تعمل على نقص التدفق البخاري نتيجة جفاف سـطح التربة حيث يؤدي جفاف سطح التربة ولو لعـدة ملليمـترات نقـص عـامل التطاير ولح كبير وفي نفس الوقـت تؤثـر الحـرارة علـى التـوازن بيـد الامتصاص والأدمصاص لجزئيات المركب من الماء والتربة .

كذلك فبعض العمليات الزراعية مثل حرث وعزق الأرض لـها تأثيرهـا الفعال على معدل تطاير جزئيات السموم المرتبطة بسـطح حبيبـات التربـة والذي في يزداد في التربة الخفيفة والصفراء والرملية لكبر مساحة المسـافات البينية بين حبيباتها وبالتالي حجم الهواء الذي يشغل هذه المسافات وارتفاعـه منها لأعلى .

وبمجرد انتشار ( Diffusion ) جزئيات السم عبر الطبقة الحاجزة فإنها تتحـرك وتدخل للطبقة المحيطة بالكواكب ( Planetary Boundary ) وهي أقل طبقة فـي الغلاف الجوي وهي محدودة التحرك الراسي والأفقي لجزئيات السموم حيـث أنها تتلامس مباشرة مع الأسطح المعاملة ( نبات - تربة - أسـطح ) كمـا يحدث فيها اختلاف وتذبذبان ارتفاعا وانخفاضا طول النهار وهو مـا يعتمـد بدورة على درجة الحرارة ونوعية السطح والمسافات البينية وكميـة الكسـاء الأخضر علية علاوة على اندماجها مع الدوامات الهوائية والرياح وتيـارات

الحمل الصاعدة ولكل هذه العوامل آثرها على الانتشار والتوزيع بهذه المنطقة وعليه يمكن أخذ عامل الجهد الحـــراري المؤثــر (Potential Temp. Profile) لوصف هذه المنطقة حيث التدرج الواضح من حيث درجات الحرارة ولـــهذا فأثناء الليل وتناقص درجات الحرارة يقل عمق ارتفاع هذه الطبقة المحيطة لتناقص درجة الدوامات وهدوئها ونتيجة لذلك فـــان كثافـــة جزئيـــات الســـم تتناقص تدريجيا مع الارتفاع في هذه الطبقة لنقص انـــزلاق طبقـــات (Up-sliding) الهواء الساخن على الكتل الهوائية البـــاردة الثقيلـــة كذلـــك لنقـــص الحركات ألد ورانية الهيدروليكية مما يؤدي بدورة لنقص الانتقـــال الرأســـي لأعلى والأفقي بهذه الجزئيات ومع بزوغ الفجر وظهور أشعة الشمس مـــرة أخرى تنشيط تيارات الحمل الصاعدة ودوامات الريـــاح الغربيـــة والشـــرقية والشمالية والجنوبية الشرقية فتزيد انتقال هذه الجزئيات عبر الهواء للمنـــاطق المجاورة .

ويلاحظ أن معدل توزيع أبخرة هذه الجزئيات باختلاف أنواعها بالـــهواء يعتمد على فترة بقاء وثبات المركب نفســـه فـــي الـــهواء (Time Residence) فبمجرد وصول جزئيات المركب للغلاف الجوي فان درجـــة بقـــاء متبقياتـــه بالهواء تتوقف على صورتها ( حالة بخارية- جسيمات ) وتفاعلات التحـــول المختلفة التي يحدث لها التفاعلات الكيميائية لجزئيي مـــع مكونـــات الـــهواء الجوي الأخرى والتحولات الضوئية الهادمة (Photodecomposition) بتعرضـــها لأشعة الشمس حيث يمتص الأشعة الفوق بنفسجية بين ٢٩٠-٤٧٠ نـــانوميتر فيحدث لها تكسير أو إعادة ترتيب وضع الذرات في الجزيئـــي خاصـــة مـــع جزئيات السموم الفوسفورية أو الحلقية أو العطرية حيث يمتـــص الجزئـــي أشعة الشمس في أكثر من تفاعل أو نتيجة تفـــاعل جزئيـــات المركـــب مـــع الأكســـدة الضوئيـــة (Photochemical Oxidation) مثـــل الأوزون ومجـــاميع الهيدروكسيل والأكسجين الذري أو الهيدروبيروأكسيديز وهنا يصعـــب علـــى الباحث تمييز نواتج التحلل الضوئي في الهواء من حيث هـــل حدثـــت فـــي الجزئيات المنتشرة في الهواء أو بالجزئيات المدمصة على الجسيمات العالقـــة بالهواء والتي من الممكن أن تكون جسيمات تؤثر في تحـــولات المركـــب أو غير نشطة (لا يحدث تفاعل في جزيئي المركب ) كمـــا أن هذه الجســـيمات قد تعمل كنـــواة يتكثـــف عليها بخار الماء ( سحب - ضباب ) وهنا تتـــوزع

الجزيئات المدمصة عليها في الوسط المائي المكثف حولها ومنـــه للرطوبـــة بالهواء الجوي أو يزداد تكثيفها فتسقط في صورة جزيئات مطر ملوثة ولـهذا يعتمد درجة ارتباط جزيئات المركب مع الجسيمات على ضغطـــه البخـــاري وكمية ومساحة حجم هذه الجسيمات ومحتواها العضوي ودرجة حرارة الجـو المحيط .

وتتراوح فترة نصف الحياة (t0.5) لجزيئات السموم الفوسفورية العضويـة من دقائق لعدة ساعات وبعد وقت كافي لتوزيعها في الهواء يلاحظ أن نواتـج هذه السموم تكون اكثر قطبية عن المركب الأصلـي أي اكـثر ذوبانـا فـي رطوبة الهواء الجوي وهنا يسهل إزالتها بعمليات الاستقرار الهوائي الرطـب ( الترسيب ) سواء في صورة ضباب - ندى - رذاذ وذلـك تبعـا للصفـات الطبيعية والكيميائية للمركب والعوامل المناخية الجوية وعليه فقطرات المطـو يمكن اعتبارها عامل لتركيز جزئيات السم .

والاستقرار الهوائي الجاف لـهذه الجسـيمات ومـا تدمصـه بالجاذبيـة الأرضية وهذا يتوقف على حجم ومساحة سطح الجسيمات وهو ما يؤثر على سرعة استقرارها وهنا يجب الأخذ في الاعتبار بان جزئيات السموم الملوثـة للهواء الجوي كلها تكون على صورة جسيمات صغيرة الوزن والتي لا تميـل للاستقرار بأي منها بسرعة كذلك فأنه كلما كان وزن الجزئيات تتغـير كلمـا زادت حركتها مع الدوامات والريـاح وفـي نفـس الوقـت تـزداد درجـة ادمصاصها اكثر على هذه الجسيمات ( لزوجتها) حيث يمكن دراسـة معـدل التوزيع للجزئيات السامة بين البخار والجسيمات بالمعادلة التالية :

جزئيات المركب المرتبطة بالجسيمات =
**التركيز (C) X مساحة سطـح الايروسول (φ) ( سم٢/سم٣ )/ الضغـط البخـاري/ درجة حرارة الدوامة (P) + درجة حرارة البخر X φ**

ومن الصعب الحصول على سجلات عن السموم الزراعيـة ومنظمـات النمو المستخدمة سواء بالدول المتقدمة أو النامية خاصة إذا ما كانت السيطرة الحكومية على استخدامها محدودة خاصة بالدول الناميـة ، وتعـد السـموم

الحشرية هي الأكثر انتشارا بالدول النامية في حين سموم الخشـــــاش هـــي الأكثر انتشارا بالدول المتقـــدمة وبعد أخطر طريقتين : مسارين ( Routes) للتسمم بها الهواء هما الاستنشاق أو الملامسة أو عن طريق الفم .



# البـــــاب السابع

# تلوث الهواء الحراري



يعد التلوث الحراري ( Air – Thermal Pollution ) كإحدى الملوثات الطبيعية (Natural Pollutant ) في صورة موجات حرارية متفاوتة في طولـــها الموجـــي والمنبعثة في شكل طاقة كوانتم (Quanta) تسير بخطوط مســـتقيمة لارتفـــاع حرارتها عن الصفر المطلق (-٢٧٣° م ) ويتوقف طولها الموجي بالميكرون على درجة حرارة الجسم المشع لها كالحرارة المنبعثة عـــن صـــهر وصـــب المعادن ومصانع السيراميك والزجاج والخزف والمسابك .

ويؤثر التلوث الحراري على أعضاء جسم الكائنات الحيـــة فـــي صـــورة وأنهاك حراري Hot Prostration:Exhaustion أو بصورة ضربة شـمس Stroke ) Sun ) وتقلص حراري (Hot – Cramps ) وحمو نيل ( Heat reash : Prickylote ) وإغماء حراري ( Hot Syncope ) واحتبـــاس العـــرق والارتشـــاح الحـــراري (H.Oedema) واحتقان الملتحمة الدمـــوي ( Conjundivate Hyperemia ) ورمـــد الضوء الكهربي (Phatsphthblamia ) وإظلام العدســـــة ( Contract) وحـــروق الشمس (Sun Burn ) وأخيراً أورام سرطانية خاصة بالأشعة الفـــوق بنفجســـية (U.V. carcinoma) لذا يراعى إبعاد العاملين المصابون بجـــروح (Wounds) أو ارتجاج بالمخ ( Concussion ) خاصة كبار السن منهم Oldaged أو النســـاء أو ضعاف البدن ( Physical fitness & Non Physiological مما يستلزم ومعه الكشـف الدوري على العمال وتعاطي أطعمة كثيرة الملح مع تغيـــير هـــواء المكـــان باستمرار بتكييف الهواء الضاغط للهواء البارد أو الطارد للـــهواء الســـاخن ( Exhaust) أو الماص للهواء بحيث لا تزيد الرطوبة النسبية عن ٨٠% وعـــدم استخدام مزيل الرطوبة ( Dehumidifier ) وذو حركة مناسبة (٣٠ قـــدم / ث / ١٨° م)
والذي يزداد بزيادة تلوث الهواء وارتداء ملابس عازلة وعدم الصيام وتنـــاول أقراص ملح بماء بارد ( ١-١٠٠٠ ) ، أمـــا فـــي حالـــة درجـــة الحـــرارة المنخفضة جدا ( البرودة ) والمـــؤدية لظهور فقاعات بالجلد مع تساقط جلـــد الأصابع والمؤدية لأمراض الدورة الدموية .

وللتغير في درجة حرارة الجو أثره على العمليات الحيوية والفســـيولوجية بالجسم وبالتالي على الأنشطة البشرية فلكل كائن حي درجة حـــرارة مثلـــى

لحياته (Optimum temp.) وفيها تسير جميع العمليات الحيوية والفسيولوجية على أحسن صورة كما أن لمداها المعين يمكن للكائن خلاله أن يظل حيا رغم الانخفاض في معدل كثير من العمليات الحيوية والفسيولوجية سواء بارتفاعها أو انخفاضها عن الدرجة المثلى ( حيث يزداد أو ينخفض النشاط الحيوي والفسيولوجي بانخفاضها أو ارتفاعها عن الدرجة المثلى ) وارتفاع الحرارة التدريجي سوف يؤثر على كل شيء في الأرض وقد يجعل الحياة فيها متعذرة غليها فيتعرض الغذاء لجفاف التربة وتتعرض الغابات لخطر الاحتراق بالاحتكاك في نفس الوقت يؤدي الحريق لزيادة $CO_2$ في الجو ويؤديا بدورهما لتعرض سطح البحر للارتفاع .

كذلك ما يشجع على ارتفاع الحرارة الانبعاثات الكربونية التي في تزايد مستمر للضرر على الصحة كذلك الغازات الكلوروفلوروكربونية وإزالة الغابات تساهم امتصاص الغازات ( ثاني أكسيد الكربون ) والتظليل ( خفض درجة الحرارة ) فهذه الغازات ووجودها بالهواء الجوي يعمل على حجز الحرارة المنبعثة من الأرض مسببة ما يعرف بتأثير الصوبة حيث أدت لارتفاع مستوى الحرارة الكونية بمعدل ٠,٣-٠,٦ °م خلال هذا القرن وهو ما يؤثر بدورة بشكل ملحوظ في المناخ الكوني فبعض غازات الهواء ( ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء والميثان وأكسيد النيتروز ومركبات الفلوركلوركربون ) تمرر أشعة الشمس لكنها في نفس الوقت تمتص الإشعاعات الحرارية ( الأشعة تحت الحمراء) المنبعثة من الأرض .
وللمدى الأمثل حدين حرجين : حد حراري أقصى وأدنى (Maximum & Minimum Temp Limit) فارتفاع الحرارة عن الحد الأقصى ٤٥-٦٥ ٥م يؤدي لاتساع الأوعية الدموية المغذية للجلد والأطراف فتوارد كميات كبيرة من الدم للجلد والأطراف فترتفع درجة حرارتهما ومن هنا تتسرب الحرارة الكامنة خارج الجسم في نفس الوقت تقل كمية الدم المتجهة للمخ مما يؤدي لدوار ( دوخة ) وصداع وانخفاض ضغط الدم وفقد الكائن لوعيه كما أن قيام الكائن بمجهود عضلي جسماني كبير بالجو يؤدي لفقد الجسم نسبة كبيرة من الماء في صورة عرق يحمل معه نسبة كبيرة من الأملاح وفقد بلازما الدم لنسبة أعلى من الماء فيقل حجم السائل الدوراني وتزداد بذلك نسبة كرات الدم الحمراء ( أي زيادة نسبة الهيموجلوبين بالدم ) وهنا تكون الأملاح

المفقودة في صورة كلوريد صوديوم فيقل تركيز الكلور السالب والصوديوم الموجب فيؤديا لمشاكل في النفاذية وتزداد أكثر عندما يعوض ذلك الفقد بشرب مياه تؤدي لتخيف نسبة البلازما والأملاح بالجسم فيضطرب الجسم أكثر لاضطراب كبير في العمليات الفسيولوجية خاصة بمناطق اتصال الخلايا العصبية العضلية محدثة تقلص بالعضلات كعضلات المعدة والأمعاء( قيئ : Vomiting ).

وعند مصاحبة ارتفاع الحرارة ارتفاع درجة الرطوبة النسبية أيضا يؤدي لاضطراب وتدمير تدريجي لمراكز تنظيم الحرارة بالجسم فيعقد الاتصال بين المركز والغدد العرقية بالجسم فتتوقف عن إفراز العرق أي لا يحدث فقد للحرارة الزائدة عن الجسم للجو المحيط وهنا ترتفع حرارة الجسم لأعلى من ٤٠ °م فتقف العديد من الإنزيمات عن العمل لحدوث تشوه في بر وتينها (Denaturation ) فيستمر الصداع والدروان والقيء ثم فقد الوعي والتشنج وقد تلف عضلة القلب فتؤدي للموت .

وقد يؤدي ارتفاع درجة الحرارة لطفح جلدي كما سبق يؤدي بدورة لإفراز كمية عرق كبيرة يصعب تبخرها فتضعف طبقة الكيرتاتين خاصة بالأماكن الغير مغطاة فتلتهب كما أن لارتفاع الحرارة أثره على الجهاز التناسلي فارتفاعها عن ٣٩ °م يؤدي لتلف الحيوانات المنوية بالخصية وكذلك البويضات وبارتفاعها اكثر يزيد التلف ويؤدي لحدوث تشوهات بها مع انخفاض نسبة حيويتها ( خصوبة الذكر) فتزداد نسبة العقم ولهذا خلقها الله بمكان خارج الجسم ومحاطة بكيس الصفن الرقيق و درجة حرارتها دائما اقل من درجة حرارة الجسم .

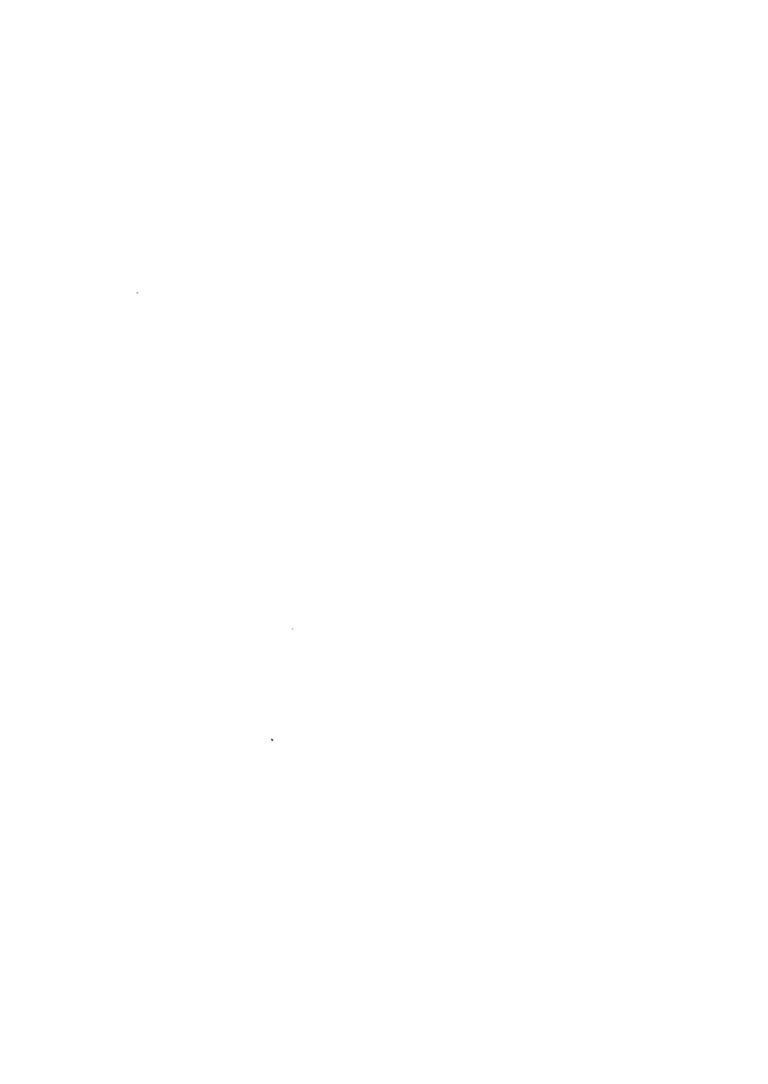
أما تأثير الحرارة المنخفضة فتؤدي لزيادة نشاط عضلات فزيادة التمثيل الغذائي لإنتاج الطاقة اللازمة في صورة حرارة وبزيادة مدى التعريض يؤدي لاضطراب العمليات الفسيولوجية خاصة الإنزيمية فتحدث دوار وفقد الذاكرة وغيبوبة وموت أما بزيادة مدة التعرض ولكن بدون القيام بنشاط فتؤدي لضيق الأوعية الدموية خاصة الموصلة للأطراف مؤدية فيقل ورود

الدم فتزرق وقد تؤدي لغر غرينا ( قتل الخلايا الحية ) واحمرار الأطـــراف مؤدية للأتساع الفجائي للأوعية الدموية .

كما يؤدي ارتفاع الحرارة إلى منع تبعثر ( Dispersal ) السموم الجوية مـن مكان انبعاثها فالسموم يمكنها التفرق والحركة بفعـل الريـاح إلا أن الجبـال المحيطة بالوديان يمكنها أن تحد ( Hinder ) هذه العملية كذلك ما تفعله المبـاني العالية بالمدن فعملية التفرق ( البعثرة) تعتمد على الحركة الرأسـية للـهواء والتي بدورها تعتمد على (Convection ) فكل ما يعلـو سـطح الأرض يتحـد بدفئها فتقل كثافة عن الهواء البارد التي يعلوها ويرتفع تاركا الـهواء البـارد ليحل محله وبهذه الطريقة فان حركة الهواء تنتج وتبعثر وتوزع السموم .
وفي بعض الأحيان تتغير ظروف المناخ ، فتحل كتلة هواء باردة أسـفل كتلة الهواء الساخن حيث تستمر عدة أيـام وهـو مـا يعـرف بظـاهرة ( Temperature inversion ) وهنا يحجز السموم وتتراكم في كتلة الـهواء البـاردة ويزداد تركيز الطبخن ( Smog ) وكتأثير غير مباشـر فـان طبقـة الأوزون بالأستراتوسفير ( والتي تحجز أكثر من ٩٩% من الأشعة الفـوق بنفسـجية الضارة ذات الطاقة العالية والمؤدية لأخطار على الكائنات الحية ) .

# البـــاب الثامن

# ملوثات الهواء الميكروبية
# ( البيولوجية )



## ملوثات الهواء الميكروبية ( Air-Microbial Pollution )

تلعب الميكروبات دورها في تلوث مكونات النظام البيئـي Ecosystem ) Components ) خاصة الهواء الجوي : ملوثات الهواء الميكروبية ( البيولوجيـة ( Air –Microbial Pollution ) فانتشار هواء ملوث في بيئة محيطة به يـؤدي إلى تلوثها وحدوث أمراض للإنسان ( بالجهاز التنفسي كالالتهاب الرئـوي - السل - اللوزتين - السعال - الأنفلونزا - الدفتيريـا - حمـى الرومـاتيزم ) لاحتواء الهواء على كائنات حية دقيقة حيوانية أو نباتية مرئية وغير مرئيـة كالفطر والبكتريا والفيروس والأوليات الحيوانية وكلما كانت هـذه الكائنـات دقيقة كلما زاد وأتسع معدل انتشارها :

### ١- ملوثات بكترية : Bacterial Pollution

كائنات وحيدة الخلية دقيقة لا ترى بالعين المجردة بل بالمجهر حيث تبلـغ حجمها ٢ - ١٠ ميكرون وهي كتلة سيتوبلازمية تحتوي على حبيبات دهنيـة وجليكوجين وتوليدين وريبوسومات ( بروتين + حمض الديزوكس نيوكليـك DNA ) ونواة تحتوي على مادة وراثية ( DNA ) وبحالة حرة في السـيتوبلازم والذي يمتد منه أسواط ( سوط أو أثنين ) تمر من جدارها للخـارج وتحـاط بغشاء رقيق بروتيني وقد تحاط بغطاء واقي كالمحفظة ( الكبسولة ) لمقاومـة الظروف الغير مناسبة أو قد تحمي نفسها بالتجرثم حيث يتكون جسم صلـب داخلها يتخلله جزء من مكونات النواة .

وبعد أنواع البكتريا تفرز سموم تضر بنسيج الكلي والعظم أو يتأثر بـها القلب أو تصيب الرئة أو تؤثر على القناة الهضمية ( قيئ - إسهال ) أو تعيـق وتمنع وصول كرات الدم البيضاء للبكتريا أو تفرز مواد تمنع التجلـط عنـد حالات النزيف لتدميرها أل فيبرين كما أن بعض إفرازاتها تحلل كرات الـدم الحمراء .

وتتميز الملوثات البكترية بعدم مقدرتها على التغذية الذاتية لعدم احتوائها على بلاستيدات للبناء الضوئي .

**ومن أمثلة الملوثات البكترية بالهواء الجوي :**

**أ- مكورات رئوية Pneumococus :**
والمسببة للألتهاب الرئوي والسحائي والأغشية المحيطة بالمخ والحبل الشوكي والأذن وملحمة العين والجيوب الأنفية . وتحدث بها استنشاق الهواء الملوث بها عن طريق الرذاذ المتطاير من أنف وفم المرضى أو البصاق أو تناول ماشية مصابة بها لتركيزها بالأمعاء .

**ب- عصويات حرة Anthrax :**
بكتريا عصوية موجبة تسبب الحجرة الخبيثة الرئوية بالجلد فتلهبه وتنقل العدوى باحتكاك أو اللمس أو الاستنشاق .

**٢- ملوثات هواء فيروسية Air V Pollutants :**
وهي أجسام دقيقة للغاية ( فجدار خلية بكترية يمكنه احتواء الآلاف من الفيروسات ) ، وتتركب من أحماض نووية أو أجزاء منها يحيطها غلاف بروتيني . وهناك فيروسات تصيب البكتريا وتحتوي على نوع معين من البروتين موجود في تركيب ليفي يعرف بالذيل عن طريقة تتصل بخلايا العائل وتحتوي هذه الفيروسات على حمض الديزوكسى نيوكليك (DNA) .
وتتواجد الفيروسات بمفردها أو في تجمعات بللورية عديدة الأسطح تحتوي على عدة ملايين منها وتظهر بشكل عصوى أو أبري أو دائري .
ويتواجد الفيروس بجسم العائل فانه يسخر خلايا العائل لصالحه فتخلق بروتينيات وأحماض نووية فيروسية بدلا من تخليقها لخلايا الكائن نفسه .
وطالما أن جسم الكائن خالي من الجروح لا تتمكن ه١ه الفيروسات من النفاذ لداخله كما تعمل حموضة العرق على قتلها كذلك الإفرازات اللزجة للأغشية المبطنة للتجاويف الداخلية للجهاز التنفسي والهضمي والبولي والتناسلي تشل حركتها كما أن محتواها الكيماوي ( حمض الهيدروكلوريك ) قد يؤدي لقتلها ( كما بالمعدة ) كذلك إفراز الصفراء من الكبد وإفراز

البروستاتا ( بالذكور ) أو إفرازات مهبلية ( بالإنـــاث) كمـــا يـــؤدي حركـــة الأهداب السليمة بالخلايا بالقصبة الهوائية من أسفل لأعلى تجاه الفم والأنـــف لطردها للخارج عن طريق الكحة والسعال والعطس .

وفي حالة نجاح الفيروس من تخطي وسائل الدفاع الخارجية تبدأ وســـائل الدفاع الداخلية ( كالمصل والبلازما المحتوية على مواد مقاومة فعالة لـــــها ) في العمل ، كما تقوم الخلايا الأكولة ( كريات الدم البيضـــاء ) بالتـــهام هـــذه الميكروبات كذلك الخلايا الليمفاوية بالغدة الثيموسية للقضاء على بعض هـــذه الميكروبات ، أما الخلايا الليمفاوية لنخاع العظـــم فتقـــوم بإنتـــاج الأجســـام المضادة ( Antibodies ) .

### ٣- ملوثات فطرية Air Fungal Pollutants

تعد خلية الفطر اكبر من مثيلتها بالبكتريا وتحتوي على نواة أو عدة أنويـــه حقيقية بها المادة الوراثية ومحاطة بغشاء نووي وليست لـــــها القـــدرة علـــى التغذية الذاتية وتعيش مترممة على المواد العضوية باختلاف مصادرها .

وبانتشارها في الهواء والتربة والماء تسبب أضرار عديدة الكائنات الحيـــة سواء بإفسادها الغذاء أو تطفلها وباستنشاق الهواء ومعه الأتربـــــة والغبـــار العالق تستقر بمقدمة الجهاز التنفسي والهضمي ومنها تنتقل للدم ومنه لســـوائل أعضاء الجسم المختلفة .

ويعد مسطح الجلد بالإنسان والثدييـــــات هـــو الحـــاجز الأول لاســـتقبال الفطريات وباستقرارها تبدأ في إفراز مواد تمكنها من التغلغـــــل فـــي طبقـــة البشرة فتظهر بقع حرشفية تكثر مع الأشخاص المتعاملـــة مـــع الحيوانـــات المستأنسة وحمامات السباحة ومياه الصرف الملوثة أو بتشقق الجلد المصـــاب وتقشره حيث تظهر فراغات مملوءة بسائل مائي ثم تنفجـــر فتلـــوث المكـــان المحيط في نفس الوقت عرض للإصابة بميكروبات أخرى .

### ٤- ملوثات هواء حيوانية ( أولية ) Air Animal Pollutants :

وهي كائنات حية دقيقة تتركب من خلية واحدة تقـــوم بجميـــع الوظـــائف الحيوية ( تكاثر - تغذية- تنفس - إخراج ) ويتحرك بأقدام كاذبـــــة وتتنفـــس الهواء وتعيش بالهواء الجوي والمياه والتربة

# البـــاب التاسع

# ملوثات الهواء المشعة

## ملوثات الهواء المشعة

يتم تلوث الهواء الجوي بالأشعاعات الناجمة عن النظائر المشعة ( الغير مستقرة فائقة الطاقة ) والانفجارات الذرية ( هيروشيما ونجازكي ) والكوارث النووية ( حادث مفاعل تشيرنوبل ١٩٨٦ ) والتي انتقلي بالرياح للسويد وفنلندا سويسرا وايطاليا والنمسا وبولندا والمانيا واليونان ورومانيا وكذلك الأبحاث الذرية ( التي تلوث الهواء والماء والتربة والكائنات الحية الهوائية والأرضية والمائية ) أو من السحب الملوثة بالنظائر المشبعة والغبار الذري وتختلط من السحب الممطرة وتسقط مطرا ملوثا - أو التلوث بالنشاط الأشعاعي الصناعي ( المفاعلات الذرية ) والأشعاع الصناعي المؤين .

ويبلغ التلوث مداه عندما يصل للمادة الوراثية بهذه الكائنات الحية ( فالأمهات الحوامل عام ١٩٤٦ ظهرت على نسلهم تشوهات خلقية مختلفة مع تأخر في النمو قبل وبعد الولادة مع ارتفاع نسبة الاصابة بالسرطانات حيث ارتفعت نسبة الاصابة بسرطان الدم لتسعة أضعاف ) .

وحيث يبث في الهواء الجوي نتيجة الانفجارات الذرية نظائر مشعة ( تتفق في العدد الذري أي ذات نواة تتساوي في عدد البروتونات والألكترونات لكنها تختلف في العدد الكتلي ، أي تختلف في عدد النيترونات ) . ونظرا لكبر العدد الذري لهذه النظائر أي أحتواء نواتها على عدد كبير من البروتونات الموجبة المتنافرة بشدة في حين تميل للأستقرار التدريجي بفقد فائض الطاقة في صورة أشعاعات وذلك يتفكك نواة العنصر تلقائيا لنواة لأصغر تحمل طاقة أقل وهكذا حيث أن الفرق بين طاقتهما تصدر في صورة اشعاعات ( جسيمات ) تنبعث ذات طاقة عالية نفاذة . وهذه النظائر المشعة تنفرد منها ثلاثة أنواع من الأشعاعات ( الجسيمات ) وهي :

### أ- جسيمات ألفا ( Alpha – particles ) :

جسيمات تعادل أيون نواة ذرة الهليوم ($^4H_2$) وتحمل شحنتين موجبتين . أما قدرتها على التأين فكبيرة لكبر سرعة انتقالها ( ٢٠٠٠م / ث ) .

تأثيرها على أنسجة الكائن الحي بسيط لعدم مقدرتها على اختراقـها فقـوة نفاذها منخفضة جدا حيث تفقد طاقتها بسرعة كبيرة عنـد انتقالـها بالـهواء لتصادمها بجزئياته فقطعة ورق توقف سيرها. وعندما تكون مكثفة وتسـقط على الجلد تؤدي لحروق وتخريب شديدين .

**ب- جسيمات بيتا ( Beta – particles ) :**

سيل من الإليكترونات تحمل شحنة سالبة وكتلتها تساوي كتلة الإليكـترون وتسمى بالبوزتيرون .

لها قدرة على اختراق أنسجة الكائن الحي حتى ٢سم ( حيث أنها أصغـر من دقائق ألفا بتسعة آلاف مرة ) لذا تقوى على النفاذ .

قدرتها على التأين متوسطة لكبر سرعة انتقالها ١٦٠٠٠ ميل / ث ) .

تحدث شبه تلف عند اختراقها لقرنية الجلد في صورة حروق .

**ج- أشعة جاما : () Gamma radiation :**

سيل من الفوتونات ( الأشعة الكهرومغناطيسية ) غـير مشـحونة وذات طاقة فائقة لذا تخترق أنسجة الكائن حتى الأعماق .

قدرتها على التأين ضعيفة للكبر سرعتها عند انتقالها ( ١٨٦٠٠٠ ميل/ث).

باستنشاق الهواء الجوي الملوث بالنظائر المشعة أو الغبـار الـذري ( أو بسقوطها مع الأمطار على المسطحات المائية والنباتـات) فتصـل للرئتيـن وتسير مع الدم وتتوزع على أعضاء الجسم المختلفة أو قد تصل عن طريـق شرب المياه أو أطعمة ملوثة ( لهذا ينصـح بـالتخلص مـن كـل النباتـات الموجودة على سطح الأرض وقت الفاجعة ) .

وتحدث هذه النظائر تغيرات بجزئيات الماء الموجودة بخلايا الأنسـجة ( حيث يمثل الماء ٨٠% من وزن الجسم ) متكون أيونـات موجبـة وأخـرى سالبة كما تتكون جذور ( شقوق ) حرة (Free radicals) عالية الفاعلية .OH ) (H.) وقد تتحد تلك الجذور وتكون $H_2O_2$ السام أو تتحد بخلايا وتنتـج جـذور حرة مرة أخرى غير مرغوبة .

قد يحدث التلوث بالنشاط الأشعاعي طبيعيـا بانطلاقـها مـن الصخـور الجرانيتية بقشرة الأرض ( اليورانيوم والثوريـوم ) حيـث يبلـغ مسـتوى الأشعاعات الذرية بالساحل الجنوبي للهند ٣٩٧ ميلراد / سنة كذلـك فتصـل

للكرة الأرضية اشعاعات طبيعية غير مؤينة ويختلــف النشــاط الاشــعاعي الطبيعي ( التلقائي ) من منطقة لأخرى لوجود عناصر غير مستقرة بالطبيعـة بها طاقة زائدة لخلل في نسبة مكونات ايونتها ( البروتونـــات للنيترونـات ) فيزداد بمناطق المياه المعدنية ( ينابيع معدنية ) أو مـــن منــاطق الصخــور البركانية ( حمم بركانية ) ومترسبات قاع الهادي والأطلسي والهندي ومناطق الرمال السوداء بمدينة كوارباري بالبرازيل والهند كذلك الشوارع المســتخدم في رصفها رمال المونازيت ومنطقة الصخور الفوسفارية بفلوريدا وافريقيـا ( يورانيوم ) .

كذلك قد تتصاعد بعض الغازات المشعة طبيعيا للهواء الجوي من القشــوة الأرضية أو المباني الخرسانية نتيجة تحلل بعض المواد المشعة بها مثل غــاز الرادون ( ٢٢٢) والثورون ( ٢٢٠ ) .

كذلك توجد بأشعة الشمس خاصة عند بدء تكوين الأرض اشعاعات ولكـن بمرور الوقت اضمحلت هذه النظائر المشعة لقصر فـترة نصـف العمــر ( النظائر المشعة الثانوية ) أما الموجودة للآن فأن فترة نصف عمرها يزيد عن عمر الأرض لذا تسمى بالنظائر الأساسية ، جدول رقم (٩-١) :

مما سبق ولهذا أصرت وكالة الطاقة الذريــة الدوليــة مواصفــات يجــب مراعاتها عند إنشاء المحطات النووية والمفاعلات الذرية لتقليـــل الخطــورة الناجمة منها لأبعد حد : فيجب وأن تنشأ في منطقة خالية ومحظــور دخــول غير العاملين بها إليها ، ويحاط الموقع بمنطقة لا تقل قطرها عن ٢ كيلو مـتر وداخلها تتخذ كل الأحتياطات حيث يجب وإلا يزيد جرعة النشاط الاشــعاعي داخلها عن ٠,٢٥ ريم بالنسبة للجسم ككل ( أو ٣٠٠ ريم / ســاعة بالنســبة للغدة الدرقية ) .

ويحيط بهذه المنطقة منطقة أخرى بقطر ٢٠ كيلـــو مـــتر يقــل الكثافــة السكانية للحد الأدنى حيث لا يجب وأن يتعرض المقيمون بها لأكثر مـــن ٢٥ ريم خلال فترة أي حادث .

جدول رقم (٩-١) : بعض النظائر المشعة الأساسية وفترة نصف عمرها مقارنة ببعض النظائر الثانوية .

| نوع الاشعة المنبعثة | فترة نصف العمر(سنة) | |
|---|---|---|
| β | ٥٧٣٠ | $^{14}C_6$ |
| β γ | ١٫٢٨×١٠^٩ | $^{40}K_{19}$ |
| γ α | ١٦٠٠ | $^{226}Rd_{88}$ |
| | ٤٫٤٦٨×١٠ | $^{228}U$ |
| γ α | ١٫٧×١٠^٨ | $^{235}U_{92}$ |
| γ α | ٢٤٫٤٠٠ | $^{239}Pu_{94}$ |
| β | ١٢ | $^{3}H_1$ |
| γ β | ٥ | $^{60}CO_{27}$ |
| β γ | ٨ يوم | $^{131}I_{63}$ |

وتؤثر الأشعة على خلايا المخ والكلية والكبد و الجهاز المناعي فتتلفها وتحدث تشوهات خلقية وتخلف عقلي وطفرات بالأنسجة علاوة على سرطانات ( لإصابتها بتأين بجزئيات الخلايا الدموية والعظام والرئة والغدة الدرقية ) ، كما تحدث تلف بالجلد .

ولأشعة بعض النظائر صفة التراكم الحيوي بأنسجة الجسم كالعظام والمخ كما أنها تتداخل في السلسلة الغذائية بالنبات والحيوان والإنسان .

وبتعريض الأنسجة لأشعة مؤينة فإنها تعمل على إنتاج أيونات مشحونة غير مستقرة عالية الفاعلية تحدث مجموعة من التغيرات المباشرة لأصابتها بعض الجزئيات العضوية كالبروتين والكربوهيدرات والدهون المنتشرة بسيتوبلازم الخلية سواء بالأجسام السبحية ( مركز الطاقة بالخلية فبداخلها تفاعلات الأكسدة والاختزال للغذاء ) أو بجسم جولجي أو بالشبكة الأنزيمية

فتتخرب وتموت كما تؤدي لتكسير الغشاء المحيط فتنطلق الانزيمات التي تقوم بتدمير الخلية نفسها .

أما إذا وقع تأثيرها على النواة ( حيث الكروموسومات الحامل للعوامل الوراثية : الجينات ) وحدث خلل بمادة الكروموسوم (DNA) فتؤدي لعدم قدرتها على أداء مهامها كالأنقسام فتموت الخلية دون تعريض ويموت بالتالي النسيج كله وإذا كان هذا النسيج عضو هام مات الكائن . أما في حالة عدم حدوث تحطيم أو خلل كلي في DNA فان الباقي يسبب انقسام غير عادي ( شاذ) وتتكون خلايا طفرية ذات مادة وراثية ( DNA ) جديدة ومختلفة قد تكون أولا تكون خاضعة لسيطرة الجسم و في الآونة الأخيرة يبدأ الانقسام بطريقة غير منتظمة فتتحطم الخلايا المجاورة وتسمى بالخلايا السرطانية . وقد يكون الخلل في المادة الوراثية الجديدة وهنا يحدث خلل في الشفرات الوراثية التي تحملها فتعطي صفات وراثية جديدة مختلفة تماما .

والضرر الناجم الجسدي نتيجة التعرض الحاد لأشعاعات مؤينة مرة واحدة يختلف باختلاف كمية الأشعة الممتصة ( الجرعة ) وطول مدة التعريض ونوع الأشعة وتتمثل أعراضه في :

- تلف خلايا نخاع العظام والمكون لكرات الدم الحمراء مما يؤدي لخلل في عددها ويؤدي لسرطان الدم .
- تلف في جهاز المناعة .
- احمرار وتقرح واحتراق الجلد .
- تأثير طبيعة جدر الأوعية الدموية الداخلية فتضعف وترق لأقل ضغط
- خلل في أداء وظائف الغدد خاصة الغدد الصماء مما يؤدي لخلل بوظائف الجسم كلها.
- تلف الخلايا العصبية فيفقد القدرة على التركيز والتحكم .
- تلف في الخلايا المنوية والغدد التناسلية فتشوه الأجنة مع الأصابة بالعقم .
- تلف عدسة العين .

وبزيادة الجرعة عن ٤٠٠ ريم تزداد الأعراض السابقة مع ظهور قيء خلال الساعات الأولى يعقبه فقد الشهية والغثيان (Nausiea) وهبوط ونزال ونزيف وارتفاع الحرارة ثم الموت خلال أيام .

وبالنسبة للجرعة التي يمكن وأن يتعرض لها الفرد سنويا يقال أنها ١٥٠-٢١١ مللي راد ورأي أخر يشير بوصولها الي ٥٠٠ مللي راد (أي ما يعادل ٥ ملل سيفرت) والسيفرت وحدة قياس التأثير الناجم عن امتصاص الأشعة ويستخدم للدلالة على الأثر الذي يعادل الإصابة : واحد سيفرت يعادل امتصاص ما مقداره ١ حول/طاقة/كج نسيج من الأشعة X أو ما بطاقتها من اشاعات أخرى) في حين أن الراد وحدة قياس كمية الطاقة الممتصة فهي الجرعة الممتصة من الأشعاع والذي يؤدي لتحرير ١٠٠ جول/جسم نسيج ولكن غير مستحبة الاستخدام لقياس الأثر الاشعاعي لتباين الضرر بتأين نوع الأشعة :

فجرعة ١ راد من أشعة B تؤدي لضرر ٠,١ ما يسببه ١ راد من أشعة جاما .

أما بالنسبة للتعرض المزمن (Chronic exbposure) لجرعات قليلة ولفترات طويلة من الاشعاع وهو ما يظهر على العاملين بهذا المجال فلا تظهر الاعراض عليها الا بعد فترة طويلة من الزمن وعموما تبدأ الاعراض بـ :

أ- تغير لون الجلد لاختفاء صبغة الميلانين مع تشققات وتقرحات واحمرار بأماكن مختلفة يلي ذلك اتساع رقعتها وقد تضمر طبقة الجلد بمناطق مختلفة فتطمس البصمات مع ظهور أورام كالسنط .

ب- اتساع الشعيرات الدموية وتموجها وامتلائها بالدم وتلف بمراكز تخليق الدم بخلايا النخاع العظمي ويقل عدد كرات الدم البيضاء وعدد الصفائح ( يقل التجلط ) .

ج- حدوث زيادة أو نقص في نسبة الكالسيوم بالعظم فيسهل كسرة ( نقص ) .

د- تعتم عدسة العين تدريجيا مع ضعف البصر .

هـ- تشوهات بالحيوانات المنوية مع قلة عددها وحركتها لضمور الخصيتين والمبايض

وحدوث اجهاض الحوامل .
و- التهاب رئوي وتليف وأورام سرطانية .

وتتوقف حدة الأعراض وكذلك الضرر الناجم على :

أ- عدد مرات التعريض والفترة بين كل تعريضو الذي يليه ( Number and Duration of exposure ) فكلما قلت زاد الضرر .
ب- نوع الأشعة ( Radiation type ) .
ج- تفاوت درجة نفاذية .
د - الجرعة المتعرض لها ( Dose of exposure ) فبزيادتها يـــزداد الضــــرر الذي قد يؤدي للموت .

ويقاس التلوث الأشعاعي بأجهزة خاصة تختلف تبعا لنوع الأشـــعة المـــراد القياس مدى التلوث بها مثل :

أ- عداد الفا Alpha counter .
ب- عداد جيجر Geiger calibrate : ويعمل على فكرة التربيـــع العكســـي ويعد الجسيمات دون تحديد طاقتها .
ج- Isotope calibrate : تقيس نصف فترة العمر للنظير المشع ( T0.5 ) أى يقيس الزمن الكافي لأن يصبح عدد التحولات للنصف .

ويقاس التأثير البيولوجي بوحدة الريم ( الجرعة الممتصة بالجسم والحـــد المسموح به هو ٥٠٠ مللي ريم ، حيث يتعرض الأنسان الى ٢٠٠ مللي ريـم سنويا من المصادر الطبيعية والطبية و المعملية ، فزيادتها عن ٥٠٠ مللـــي ريم ( ½ ريم ) تؤدي للتسرطن كما أن الجرعة ٥٠٠ مللي ريـــم / ٦٠ يـــوم قاتلة .

ويقاس تلوث الهواء من خلال تلوث الجسيمـــــات ( الغبـــار - الأتربـــة العالقة أو المتراكمة ) أما مياه المطر فيقاس محتواها من خلال جسيمات الفـــا وبيتا و جاما حيث تختلف طريقة القياس تبعا لكل نظير مشع ملوث :

ففي حالة السترونيوم ٨٩ : تحرق العينة / ٥٩٠ م تضـــاف بيكربونـــات الصوديوم ثم مادة مخلبية فيترسب الستونيوم في صـــورة كربونـــات ويبقـــى هيدروكسيد الأمونيوم ويقـــاس وزنيـــا ( Gravimetric ) أو باللـــهب ( flame photomety ) .

ففي حالة الترتيوم : حيث يسحب الهواء خلال ثـــلاث أســـابيع بمعـــدل ١٠سم٣/د خلال عمود مخلبية مجفف على درجة ١٥٠٥م / ١٢ ســـنة ثـــم تقطر السيليكا وتمزج ٥ مللي بواسطة ٢٥ مللي من محلول قياس الوميـــض ويقاس بعداد بيتا .

أما في حالة الأشخاص المتعرضة فيتم الكشف عليهم تبعا لنوع الآشـــعة والنظير :

أ- يكشف على الجسم كله في حالة أشعة جاما .
ب- يكشف على البول والبراز في حالة أشعة ألفا وبيتا .
ج- يكشف على البول عن المواد المشعة القابلة للذوبان .
د- يكشف على البراز عن المواد المشعة الغير قابلة للذوبان .
هـ- يكشف عن هواء الزفير والمخاط عن الهواء الملوث بالراديوم .

# البـــاب العاشر

# تلوث الهواء الجوي بالمطر الحامضى

**تلوث المياه بالمطر الحامضي ( Air-Acid rain pollution ) :**

يعد المطر الحامضي( Acid rain ) إحدى ملوثات الهواء الثانوية ويتكـــون نتيجة تداخل وتفاعل ملوثات الهواء الأولية مثل أكسيد النيتروجين والكـــبريت والكربون مع قطرات بخار الماء بالسحب المحملة بالغيوم وعند مقابلة هـــذه السحب لسحب أخرى ذات درجة حرارة منخفضة (باردة) تتكثـــف وتتســاقط في صورة قطرات مائية حامضية على سطح التربة أو المسطحات المائيــة أو المنشآت خاصة المعدنية وهو ما تمثله المعادلات التالية :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO/CO_2$ | + | $H_2O$ | + | $O_3$ | ——— | $HCO_3$ |
| $NO/NO_2$ | + | $H_2O$ | + | $O_3$ | ——— | $HNO_3$ |
| $SO^-_2/SO^-_3$ | + | $H_2O$ | + | $O_3$ | ——— | $H_2SO_4$ |
| HCI | + | $H_2O$ | + | $O_3$ | ——— | HCI |
| $PO^=_4$ | + | $H_2O$ | + | $O_3$ | ——— | $H_3PO_4$ |
| أكاسيد بالهواء (ملوثات أولية) | | | | | | رذاذ مطر حامضي pH = 5.6 (ملوث ثانوي) |

فتعمل الأمطار الحامضية على تركيز العناصر البيئية الثقيلة الملوثـــة للهواء كالنحاس والرصاص والكادميوم والموجودة بالهواء أو أثنـــاء جريـــان الأمطار الهابطة على الصخور الغنية بـــها فتتحـــد معـــها أثنـــاء جيرانـــها بالمسطحات المائية .

وتعد المناطق الصناعية الساحلية منها ( حيث ارتفاع مستوى الرطوبـــة الجوية ) أكثر المناطق عرضة للمطر الحامضي خاصة المناطق المتراكم بـــها الثلوج حيث يتراكم معه وعند ذوبانها تحمل للمسطحات المائية فـــي الربيـــع أثناء فترة النشاط الحيوي للكائنات الحية النباتية والحيوانية والبرمائيات .

وقد تتحرك السحابة المحملة بالمطر الحامضي من فوق سماء المدينة المتكونة فيها ( مثل ما حدث أثناء حرب الكويت ) فتسير مع اتجاه الهواء لمناطق أو بلاد أخرى مجاورة وتسقط عليها مطرا حامضيا.

وخطورة المطر الحمضي تتبلور في :

- حرق النباتات والمزروعات خاصة الحساسة منها مثل القرعيات.
- وتسمم الحيوانات المائية .
- كما يؤثر على الخواص الطبيعية والكيميائية والحيوية للتربة ( فتبطئ عمل الكائنات الحية المثبتة للنيتروجين فيها ) كما تؤثر على الامتصاص وكل هذا يصب في السلاسل الغذائية ( Food chains ) والمتربع على قمتها الإنسان .
- كذلك تؤثر على الأبنية الحجرية خاصة إذا ما كانت أثرية ( تاج محل ) حيث أثرت عليه الأمطار الحامضية الناجمة عن الملوثات الأولية المتصاعدة من مداخن محطات توليد الكهرباء بنهر جابونا .
- كما يؤثر بشدة على المنشات المعدنية كالكباري والأبراج والأبنية المعدنية والسفن عند ملامستها لأسطح المنشآت المعدنية والسفن فأنها تحرر منها عنصر الحديد ويزداد بذلك رصيدها السابق من العناصر الثقيلة بالحديد في نفس الوقت تصدأ هذه المنشآت المعدنية وتتثقب .
- كذلك له خطورته على صحة الإنسان فيسبب التهاب في بطانة الأنف والعين والحنجرة في بطانة الجهاز التنفسي .

ويقاس مدى التلوث بالمطر الحامضي من خلال :

- مدى تلوث الهواء بالملوثات الأولية الداخلة في تكوينه ونسبة الرطوبة بالمنطقة .
- أو من خلال قياس تركيز أس تركيز أيون الهيدروجين .
- أو من خلال الأثر الجانبي الضار ( Side effect ) له على المياه والأسماك والتربة .
- وتستخدم أشعة الليزر للاستدلال على تلوث الهواء بالمطر الحامضي وعلى كيمياء الغلاف الجوي وتحديد مصادر ومكونات وارتفاع السحب الغبارية ونوعية التفاعلات داخل الغيوم كذلك تستخدم الطائرات العمودية

( الهليوكوبتر ) خلال طيرانها وسط هذه السحب بأخذ عينـــات وتحليـل صفاتها الكيماوية .

ووقعت أمريكا وبريطانيا و كندا والنرويج اتفاقيـــة الحـد مـن المطـر الحامضي بهدف تقليص جزئيات الهيدروكسيل بـــالغلاف الجـوي لتنظيـف الهواء من الملوثات حيث يحتوي الهواء الطبيعي على أيونات سالبة وموجبـة ( ٤٠٠٠ أيون سالب/م٣) وعندما يزداد تلوث الهواء بشكل عام يعد قيـــاس الأكسجين الحيوي المستهلك للاستدلال على مدى تلوث الهواء وكذلك المياه.

ولكن يجب التحفظ هنا فملوثات الهواء متفاوتة التأثير ( قليل - متوسـط - خطير ) لنفس التركيز ، فخطورة تركيز حامض غاز الأمونيا يعادل أضعـاف نفس التركيز من غاز ثاني أكسيد الكربون علاوة على أن تلوث الهواء بـــهذه التركيزات المختلفة يؤدي لتغير تركيز الأيونات السالبة .

فالماء النقي المعرض للهواء الطبيعي له أس تركيز أيـــون هيدروجيـن (pH) يبلغ ٥,٦ وذلك لاحتواء الهواء على كميات ذات تركيز بسيط من ثـــاني أكسيد الكربون ( ٠,٠٤ ) بينما الماء النقي المعرض لثاني أكســيد الكربــون أس تركيز أيون هيدروجين (pH) يبلغ ٧,٠ أي عند حالة توازن مـــع ثــاني أكسيد الكربون في الهواء وأن التفاعلات العكسية التالية تحدث وتؤدي لتكوين حمض الكربونيك ( $HCO_3^-$ ، $H^+$ ) :

$$CO_{2(a)} + H_2O \Longleftrightarrow H_2CO_3 \Longleftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

ولوحظ خلال القرن الماضي ارتفاع حامضية مياه الأمطار والثلوج شمال أوربا وشرق أمريكا لثلاثين مرة ممــــا أدى لانخفــاض أس تركـيز أيــون الهيدروجين (pH) لمياه البحيرات والأنهار بهذه المنطقة من ٥,٦ - ٥,٠ نتيجة تكوين الأمطار الحامضية .

ويترسب الرذاذ الحامضي ( المطر الحامضي) على الأســطح النباتيــة ( عندما يوجد بالهواء بتركيز ٠,٠١ جز في المليون ) ويتخلل داخـــل أنســجة المــيزوفيل ويترسـب بـــها فيثبــط عمليــة التمثيـل أو البنــاء الضوئـــي (Photosynthesis) وتثبط العديد من الأنزيمات النباتية وجذور النباتات الحساسة و السطحية كما يؤدي لحرق المجموع الخضري .

١

أما سقوطه على التربة فيؤدي إلى تغير صفاتـــها الطبيعيـــة والكيميائيـــة وبالتالي درجة خصوبتها في حين سقوطه على المسطحات المائيـــة خاصـــة المغلقة منها يؤثر على الأسماك والقشريات والبلانكتون فيقتل صغارها كمـــا حدث في بحيرة أونتاريو بكندا والتي أصبحت ملوثة بدرجة كبيرة لقربها مـــن محطات الطاقة التي تعمل بالفحم على الحدود بين أمريكا وكندا حيث تحمـــل السحب أبخرة الكبريت لكندا ( حيث يمكن رؤية اثر أكاسيد الكبريت بوضـــوح بالمناطق الصناعية والساحلية وفي الصباح الباكر حيث الشـــبورة العاليـــة : الرخات الرذاذ الخفيف وتبلغ الجرعـــة القاتلـــة للنصـــف ($LD_{50}$) لحمـــض الكبريتيك ١٨-٦٠ مللج / م٣ .

حيث تترسب الجزئيات ذات القطر ٢,٧ ميكـــرون بـــالقنوات التنفسـية وسميتها تكون أكبر من مثيلتها ذات القطر ٠,٨ ويلاحـــظ أن نقـــص درجـــة الحرارة يؤدي لسرعة الموت لزيادة السمية ربما يرجع ذلك لتـــأثير الـــبرودة على الحيوانات الاستوائية ( Tropical ) ويلاحظ أن زيادة تركيز الامونيا فـــي الحشرة يؤدي لزيادة الامونيا التي تحمي من تأثير الحمض والمـــوت يكـــون نتيجة نزيف (hemorrhage),/( Capilley engorgement ) وأوديما (edema) .

فلوحظ في خنازير غينيا أن الجسيمات ذات أقطار ٧ ميكروميتر تـــؤدي لزيادة طفيفة في المقاومة أما عند أعلى تركيز ( ٣٠ ملل / م٣ ) فأنها لا تنفذ وتتعمق كثيرا فتقف عند حتى القنـــوات التنفسية العليـــا حيث تؤدي لمقاومـــة أنفية ( Nasal resistance) وترجع للانقباضـــات الإعتراضيـــة ( Constriction Obstruction ) مع الإفرازات المخاطية . أما الجسيمات ٠,٣ - ١ ميكروميـــتر وذات تركيز أقل من ٥ مللج /م٣ فان الاستجابة تكون أكبر عما فـــي حالـــة الغازات المهيجة . أما الجسيمات ذات القطـــر ١ ميكروميـــتر فتـــؤدي إلـــي إستجابة مماثلة لمثيلتها مع الغازات المهيجة ( Irritant gases ) وتـــزداد بنقـــص حجم الجسيمات .

# البـــــاب الحادي عشر

# مراقبة وقياس تلوث الهواء الجوي

## والعوامل المؤثرة على توزيع الملوثات بالهواء الجوي

يتم مراقبة ( Monitoring ) وقياس تلوث الهواء ( Monitoring Air pollution Assessment ) دوريا بهدف تحديد كمية الملوثات الهوائية من مصادرها المختلفة وذلك من خلال جمع عينات هواء وتحليلها ودراسة العوامل الجوية المؤثرة على توزيعها ( Distribution ) وانتشارها وبالتالي تحديد تركيزاتها بالمناطق المختلفة تمهيدا لاتخاذ القرار المناسب للحد من تركيزها وعدم وصوله للحد الحرج ( Threshold level ) حتى لا يؤدي لردود فعل خطيرة على الصحة العامة ( Public health ) ويأتي ذلك من خلال نشر أجهزة القياس بأماكن متفرقة من المدنية أو المنطقة المنتظر تعرضها للتلوث خاصة المدن الصناعية و بالتالي تشكل وحدات المراقبة والقياس ( وحدات محطات الإنذار) حجر الزاوية لوقاية هذه القلاع الصناعية من التلوث والحصول على صورة محددة للظروف التشغيلية للوحدات الصناعية وبالتالي تحديد أكفأ مدى للعمل بها ومناسبة ذلك للعمال والالآت وعلى أساسها تصدر التشريعات البيئية لحماية البيئة من التلوث .

ولقد طورت أجهزة وحدات المراقبة والقياس ( محطات الإنذار) من أجهزة تقيس وتقدر مدى التلوث من مصدر ملوث معين لأجهزة قياس أوتوماتيكية تسجل التلوث بصورة مستمرة علاوة على اتصالها بحاسب إلكتروني يستقبل هذه القياسات المستمرة ثم يتعامل معها طوال الأربعة والعشرين ساعة بهدف تحويلها لمؤشرات تمثل مستوى التلوث / ١٥ دقيقة ثم إعطاء متوسط لها بحدوده الدنيا والقصوى / ٢٤ ساعة سواء كل ١٥ يوم أو ستة أشهر أو كل سنة ثم توزع على الجهات البيئية المسئولة عن ضبط النظام البيئي بهذه المدينة .

وتهدف عملية المراقبة وقياس التلوث إلى :

أ- تمييز وتعريف مصادر التلوث المختلفة والمؤثرة على خصائص أو صفات (Parameters) معينة بالهواء .

ب- التنبيه والتحذير لوجود حالة من التلوث الهوائي وقياسها كميا وكيفيا (Qualitative & Quantitative assessment) قبل وصولها للحد الحرج .

ج- تحديد بدء مسار التلوث ثم اتجاهه أي التفهم الكامل لميكانيكية التلوث بهذه المنطقة .

د- أعطاء مؤشرات لمستويات التلوث على فترات متتابعة من الزمن للتعرف على :

* المستوى الموجود من التلوث

*أو درجة التحسن التدريجي به نتيجة اتباع اجراءات اتخذت للحد من هذه المشكلة وتحيد مصادرها وأسبابها.

**وتتكون أجهزة القياس بمحطات الإنذار من ثلاث مستويات :**

أ- فعند المستوى الأول للتلوث :

تنبيه بمنع حرق القمامة في الكمائن المكشوفة حتى لا يصل مستوى التلوث للمستوى الثاني حيث تبلغ نسبة أول أكسيد الكربون ١٠٠ جزء في المليون بينما الأكاسيد النيتروجينية والكبريتية ٣ جزء في المليون أما الأوزون فيكون ٠,٥ جزء في المليون .

ب-وعند وصول مستوى التلوث للمستوى الثاني للتلوث :

يجري ايقاف حركة المرور وبعض المصانع الرئيسية في المدينة والمسببة في زيادة التلوث وهنا تبلغ نسبة أولك أكسيد الكربون إلى ٢٠٠ جزء في المليون في حين الأكاسيد النيتروجينية والكبريتية بلغت ٥ جزء في المليون ووصل الأوزون إلى جزء في المليون .

ج-وعند وصول مستوى التلوث للمستوى الثالث :

وهو ما يمثل الحد الحرج والذي يعني الإنذار بالوصول لحالة الطوارىء لاتخاذ الإجراءات اللازمة من قبل السلطة التنفيذية والتشريعية ثم من قبل المواطنين لتقليل الخطر على الصحة العامة

لأقصى ما يمكن كعدم مغادرة لسكان منازلهم وخاصة الأطفال ومنعهم من التجوال بالشوارع أو القيام برياضة المشي في الصباح الباكر وقد تصل لمنع التلاميذ من الذهاب لمدارسهم صباحا ، وهنا يبلغ مستوى أول أكسيد الكربون ٣٠٠ جزء في المليون وتبلغ الأكاسيد النيتروجينية أو الكبريتية ١٠ جزء في المليون في حين يبلغ الأوزون مستوى ١,٥ جزء في المليون .

**وطرق القياس تكون أما :**

- طرق مباشرة (Direct methods ):

وذلك من خلال أخذ عينات دورية من الهواء ممثلة تماما للواقع حيث تكون مواقع القياس داخل مصدر التلوث نفسه فتوضع المعدات على مداخن المصانع أو بوسط محطات توليد الكهرباء والطاقة لأخذ عينات دورية وقياس الكميات المنبثة منها بالهواء أو توضع حول المكان فوق مبنى مرتفع وهنا يتم قياس مستوى التلوث مع المسافات .

- طرق غير مباشرة :

حيث يتم تحسس ( استشعار) مصدر التلوث بمجسات مناسبة عن بعد حيث تبث هذه المجسات بالأقمار الصناعية أو الطائرات أو المناطيد فتتحسس أو تستشعر التغيرات في المجال الكهرومغناطيسي والموجات الصوتية وقوى الجاذبية وموجات الزلازل .

**وتتألف وحدات المراقبة من :**

**أ- مواقع ثابتة :**

ومنتشرة بأنحاء معينة من المكان المراد دراسته وتزود بأجهزة قياس للتلوث حيث يعطي كل مكان ( موقع ) تقرير شامل دوري عن حالة التلوث التي وصلت إليه في الموقع .

**ب-مواقع إضافية تبادلية :**

لإجراء مسح قياسي أكبر للمنطقة وغالبا ما تكون في صورة مواقع محمولة متحركة ( كارافن ) لتغطية أكبر مساحة ممكنة واعطاء قياسات عنها .

ولقد حل استخدام فكرة التصوير الجوي واستخدام الأقمار الصناعية في المراقبة والقياس وذلك مكان المواقع الثابتة والإضافية حيث تقوم بتغطية شاملة (Global) وسريعة وفي وقت لحظي خاصة إذا ما كان مستوى التلوث وصل للحد الحرج وهنا يظهر للوقت المستغرق في القياس أهميته القصوى خاصة عند بلوغ التلوث ذروته .

ويمكن تحويل وحدة القياس السابقة : جزء في المليون : Part per million) Ppm ) إلى تركيز وزني كما يلي :

**التركيز الوزنى ( مللج / م٣) =**
**( جزء في المليون / الوزن الجزيئي الجرامى للملوث ) × الوزن الجزئي للغاز .**

فعلي سبيل المثال التركيز الوزنى ( مللج / م٣ ) من غاز أول أكسيد الكربون الموجود بتركيز ١٠٠ جزء في المليون هو :

**التركيز الوزني CO مللج / م٣ = ( ١٠٠ / ٢٢,٤ ) × ٢٨ .**

**العوامل المؤثرة علي توزيع الملوثات بالهواء الجوى :**

تصل الملوثات للهواء الجوي وكما سبق بطرق متعددة ومتنوعة قد تكون بطرق متعمدة لحظية [كمعاملات المكافحة الأرضية (Ground Application) والجوية ( Aerial application ) ] أو بطرق غير متعمدة وعلى المدى الطويل مثل الانجراف ( Drift ) والتطاير (Volatilization ) والتبخر(Evaporation) والتي قد تصل متبقياتها لمسافات طويلة وخاصة مع القطرات ذات الأحجام

الدقيقة ، ومن هنا تبدأ العديد من العوامل الأخرى والتي تأخذ طريقها في توزيع وانتشار ثم إعادة توزيع (Redistribution) هذه الملوثات في نطاق أوسع مثل :

١- الرياح Wind :

تعد قوة واتجاه وسرعة الرياح عوامل هامة في توزيع ملوثات الهواء الغازية أو الجسيمية في نفس الوقت تعمل على تخفيف درجة التلوث من مكان لأخر لذا تحمي الجبال والغابات المناطق المنخفضة عنها ( السهول ) من حدة التلوث المهاجم لها من الخارج فتعمل كحاجز واقي لها في حين تكون خطورة التلوث بالغة الضرر إذا ما كان الملوث ناشيء في المنطقة المنخفضة نفسها ويحيط بها جبال أو غابات أشجارها عالية مما يحبس أو يتصيد الملوثات داخلها وبدون حركة ، وهو ما حدث في مدينة دونورا بقاطعة بنسلفانيا .

ويلاحظ أن زيادة سرعة الرياح تؤدي لاتساع الرقعة المنتشرة فيها الا أنها في نفس الوقت تخفف مستوى درجة التلوث في المنطقة بل و قد تنقلها من مكان لأخر ويحدث العكس عندما تنخفض سرعة الرياح أو تسكن .

٢- الضغط Pressure :

للضغط الجوي تأثيره كعامل غير مباشر على سرعة واتجاه الرياح ، فالضغط بمستوى سطح البحر ١٤,٧ رطل / بوصة مربعة بينما يبلغ الضعف على ارتفاع ١٨,٠٠٠ قدم .

كما أنها تسد الثغور علاوة على أثر بعضها السام على النبات خاصة العناصر الثقيلة ( لها تأثيرها السيء أيضا على صفات التربة والخصوبة والكائنات الحية بها ) كذلك لا يغفل أثر الأمطار الحامضية على المجموع الخضري فسيولوجيا ( عملية النتح والتنفس والتمثيل وسد الثغور وحجب

ضوء الشمس عنها) ، والجدول رقـــم (١١-١) يبيـــن مســـاحات الغابـــات الموجودة بسطح الأرض والنسبة التي تقابل كل فرد بالقارة الموجـــودة فيـــها الغابة :

جدول رقم (١١-١) : نسبة المساحة الخضراء التي تقابل كل فرد بقارات مختلفة

| القارة | مساحة الغابة مليار/( هكتار ) | نسبة مساحة الغابة /مساحة القارة(%) | نسبة مساحة الغابة(هكتار) / شخص |
|---|---|---|---|
| أوربا | ١٤١ | ٣٠ | ٠,٢٤ |
| آسيا | ٥٢٠ | ١٩ | ٠,٣ |
| أفريقيا | ٧٥٣ | ٢٥ | ٣,٣٠ |
| أمريكا الشمالية | ٧٣٣ | ٣٩ | ٣,٦٠ |
| أمريكا الوسطى الجنوبية | ١٠٣١ | ٥١ | ٥,٤٠ |
| استراليا | ٩٦ | ١١ | ٦.٠٠ |

**٣-درجة الحرارة Temperature:**

لدرجة الحرارة تأثيرها الفعال كعامل مباشر أو غير مباشر على ســـرعة و حركة الرياح ، فكلما ارتفعنا ١٨٠ متر عن سطح البحر انخفضت درجـــة الحرارة درجة واحدة مئوية . كما أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي لإرتفـــاع طبقات الهواء الساخن والمشبعة بالبخار لأعلى ( ومعها الملوثـــات ) وعنـــد مصادفتها لتيار هواء بارد تتكثف وتسقط مطرا حامضيا .

**٤-طبوغرافية ( تضاريس) المكان :**

لطبوغرافية الأرض دورها في حركـــة الملوثـــات ودوراتـــها فالجبـــال وأشجار الغابات المرتفعة تحد من حركة الملوثات كما أن إحاطة المكان مـــن

كل جوانبه بجبال أو تلال مرتفعة يؤدي لحصر بقعة التلـــوث خاصـــة مـــع انخفاض سرعة الرياح أو سكونها أو احلال كتلة هواء بـــاردة محـــل كتلـــة الهواء التي فوقها .

كذلك فوجود مسطحات مائية ( بحار - محيطـــات ) ممـــا يتيـــح حريـــة الحركة للهواء وعليه فان الهواء يلعب دوره بوضوح خاصة بتـــأثير درجـــة حرارة الشمس وحركة تيارات الهواء الباردة والساخنة .

**٥-درجة وحجم الجسيمات العالقة :**

حيث تحدث عمليات ترسب للجسيمات العالقة أثنـــاء هطـــول الأمطـــار والتي غالبا ما تحتوي قطراتـــها علـــى الرصـــاص والأكاســـيد الكبريتيـــة والنيتروجينية ( المطر الحامضى )حيث تتراكم قطرات الثلج حول الرصـــلص أو اليود العالق بالهواء فيكبر حجمها ويصل لمائة ألف ضعف حجم قطـــرات الثلج الغير ملوثة .

وكلما صغرت حجم الحبيبات تعذر ترسبها فالحبيبات الأكبر من ميكـــرون قابلة للترسب وبالتالي لا تحمل لمسافات أبعد ، أمـــا الجســـيمات المـــتراوح حجمها من ١-١٠ ميكرون فتترسب على الأشجار والأبنيـــة والجبـــال كمـــا ترسبها الأمطار (خاصة الجسيمات ذات القطر ٢ ميكرون) أمـــا الجســـيمات المتراوح حجمها بين ٠,١ -١,٠ ميكرون فتتجمع في حالة سكون الهواء فـــي حين أن الحبيبات ذات الأحجام الأقل من ٠,١ ميكرون تسلك سلوك الغـــازات وتنتشر وتتوزع بالهواء تبعا لسرعته واتجاهه .

كذلك فلشكل الحبيبات ( كروية - صفائحية ٠٠٠ ) أثـــره علـــى مـــدى انتقالها : فالحبيبات ذات الأسطح الخشنة تزداد فرصة انتقالها عن المســـتديرة أو الكروية الشكل .

كذلك فوزن الجسيمات له تأثيره في درجة توزيعها بالهواء الجوي كلما زاد وزنها زادت فرصة سقوطها السريع بمكان انتشارها في حين يحدث العكس فيزداد فرصة احتمال انتشارها من مكان لمكان أبعد وبوقت أقل (أسرع) .

ولقد أمكن ربط العوامل السابقة رياضيا في المعادلة الرياضية التالية والتي تعبر تركيز الملوث قرب المستوى الأرضي :

$$C = Qb /(UX^{2-n}) \exp. - [(1/X^{2-n}) . y^2/Cy^2 \ .h_2/C_Z^2]$$

حيث Q : معدل انبعاث المادة الملوثة الكيميائية .

b, a : ثوابت خاصة بظروف المناخ

U : متوسط سرعة الرياح .

H : ارتفاع مصدر التلوث ( الملوث) عن سطح الأرض .

X : المسافة اسفل رياح المصدر ( Downwind of source ) .

Q ,p : معاملات الأنتشار الدوامي ( Eddy diffusion ) .

N: معامل الإضطراب ( Turbulence parameter ) .

٦- المسطحات الخضراء :

حيث تعمل المسطحات الخضراء كمرشحات طبيعية كالأحزمة الخضراء المقامة حول المدن خاصة الآهلة بالسكان والمزدحمة بالمواصلات والمسطحات للخضراء القدرة على إعادة التوازن البيئي فالنبات يمتص ثاني أكسيد الكربون ويعطي الأكسجين اللازم للحياة فمساحة قدرها ٣٥٧ فدان تغطي كمية أكسجين كافية لتنفس مليون شخص مدى الحياة فمساحة كيلو متر مربع أشجار تعطي ١٢٠٠ طن أكسجين / موسم نمو وفي نفس الوقت تمتص ١٦٤٠ طن ثاني أكسيد الكربون وفي نفس الوقت تعمل كمرشحات وحواجز طبيعية للهواء من ملوثات الهواء الجوي الجسيمية والغبار كما تقلل من سرعة الهواء الحامل لها في نفس الوقت فان إصطدامها بالأشجار يؤدي

لتعلق الجسيمات عليها وتترسب على أوراقها ثم تقع علــى سـطح التربـة المحيطة بالأشجار عند إهتزازها بالهواء كما أنها تعمل على تلطيف درجـة حرارة الجو تبعا لشكلها الخارجي فــالفرد فــي بريطانيــا يخصــه ٢٤ م٢ وبأمريكا ١٨ م٢ و بمصر ٢ متر مربع مساحة خضراء ويجب الأخــذ فــي الإعتبار أيضا أن المساحات الخضراء تزيد مستوى الأيونــات الســالبة فــي الهواء لثلاثة أضعاف مثيلتها في المساحات بدون كساء أخضر وهــو مالــه دورة في زيادة نشاط الإنسان والحيوان ومقدرته على مواجهة الأمــراض ، كذلك فلبعض أصناف الأشجار القدرة علــى بـث رائحــة طــاردة لبعـض الحشرات الطبية نتيجة احتوائها علي تربينات وزيوت طيارة ( Volatile oils ) كأشجار النيم والكافور.

كذلك تحتاج السيارة الصغيرة المتحركة والمنبعث منها العادم إلى عشــر شجرات ليتسني ملاشاة تأثير العادم على البيئة حيث يمكن لشــجرة واحــدة امتصاص ما ينفرد من سيارة واحدة سارت ٢٥٠٠ كيلو متر / ســنة ، لــذا يراعى أن يكون عدد الأشجار المنزرعة أربعة أضعــاف عــدد الســيارات ويفضل أن تكون هذه الأشجار مقاومة للتلوث ولها القدرة على امتصـــاص ٣٥% من الذبذبــات ( الضوضاء) التي تمر على ســطح الأوراق وعندمــا تصل كثافة الأشجار إلى نسبة ٤٥ % ( كالأحزمة المتعددة الأصناف ) حــول المدن تكون بمثابة الرئة المساعدة لرئة الإنسان فيمكــن لشــريط أخضــر بمساحة كيلو متر مربع أن يبث ٣ طن أكسجين في الغلاف الجوي في نفــس الوقت يمتص ثاني أكسيد الكربون من الهواء الملوث .

كذلك لوحظ أن تواجد بعض الأعشاب والشجيرات مثل عشــب الثعلــب يقوم ببعض العمليات الطبيعية الفسيولوجية التي من شأنها تحول وتراكم ثــاني أكسيد الكبريت كما أن لبعضها القدرة علــى امتصــاص بعـض الملوثــات والاستفادة من تمثيلها .

كما أن تشابك وتغلغل جذور هذه الأشجار بين حبيبات التربة تزيــد مــن درجة تماسكها وتثبيتها فتقلل اندثار ونحات وجرف حبيبات التربــة بالريــاح

كعامل تعرية في نفس الوقت فأن ما يعطيه مجموعها الخضري أسـفله مـن زيادة الرطوبة والظل يقلل من حمل الرياح لحبيبات التربـة فتقـل التعريـة علاوة على أن التظليل وارتفاع الرطوبة أسفلها يخفض قيم درجـة حـرارة الجو خاصة الأشجار ذات المجموع الخضري العالي مع قدرتها العالية علـى الحد من أشعة الشمس المباشرة بامتصاصها نسبة منها أو كلها وفـي نفـس الوقت تقلل التبخر بطريق غير مباشر لتقليل الحـرارة وسـرعة الريـاح . فشجرة الهوهو المكسيكية تتعدد فوائدها فبجانب أنـها تقلـل التلـوث وتبـث الأكسجين وتأخذ ثاني أكسيد الكربون و كمصد للرياح والتظليل الكبير كما أن بذورها غنية بزيت البترول ٥٠% وتغلغل مجموعها الجـذري حتـى ٣٠٠ متر وزيتها مقاوم للضغط والحرارة ويحتفظ بلزوجته فترة طويلة ( زيت جيد لوقود السيارات ) كذلك صعوبة تأكسده في الحرارة العالية والهواء .

في نفس الوقت وعلى الجانب الأخر نجد أن للهواء الملوث تأثيره الضـار والسيء على النباتات فالأتربة والجسيمات العالقة تغطي أسطح الورقة فتقلـل من التمثيل الضوئي كما أنها تسد الثغور .

## أخذ وأعداد وتجهيز وأستخلاص وتنقية عينة هواء لتقدير مدى تلوثها

**( Air – Sampling , Composting , Preparation , Extraction , Clean-up & Determination )**

يتم أخذ عينات الهواء لتقيم مستوى درجة تلوثها بالسموم البيئية من خلال عدة أنظمة أو مصائد (Traps) تختلف من حيث تصميمها ونوعية المادة الصلبة أو السائلة المستخدمة بها لتصيد ( Trapping ) جزئيات الملوثات من الهواء ومن أمثلتها :

### (١) نظام Greensburg Smith Impinger System :

ويتكون من قارورتان ( 2- impinger ) سعة كل منهما ٥٠٠ ملل تملأ كل منها بواسطة ١٠٠ ملل من الإيثيلين جليكول ( Ethylene Glycol : EG. ) ويتم سحب الهواء خلالها بمعدل ٢٨,٣ لتر ( قدم مكعب ) / د / ١٢ ساعة ثم تستبدل هاتين القارورتين بأخريتين وهكذا .

وتتميز هذه الطريقة في أخذ عينات الهواء كونها كمية ( Quantitative method ) حيث يمكن منها حساب كمية الهواء التي تم سحبها خلال هذه الوحدة بالنسبة للوقت وبالتالي يمكن حساب كمية الملوث / م٣ هواء .

### (٢) ( Sequential air sampler )

وتعطي هذه الوحدة عينة كل ١٢ ساعة .

### (٣) قماش شاش ( Cloth screen )

وهي قطعة من القماش الشاش المسامي وقد يستخدم القماش من النوع شيفون ( Nylon chiffon ) وتبلغ مساحتها ½ م٢( ½ X ½ م ) مثبتة على إطار أو برواز ( Frame ) خشبي لسهولة تثبيتها في المكان المراد أخذ

عينة منه ، وقبل تثبيتها يتم نقعها أو تبليلها في محلول ١٠% إيثلين جليكــــول في الأسيتون كمصيدة للملوث الهوائي ويجب الأخذ فــي الاعتبـــار أن مــادة المصيدة يمكن تغير نوعها تبعا لنوعية الملوث المــــراد تقديــره أي حســب تركيبة الكيميائي ودرجة قطبيته .

حيث يثبت البرواز في المكان المراد أخذ عينة الهواء منه لمدة ١٢ ساعة ( أو قد يثبت خارج الطائرات لأخذ عينات من هواء الطبقات العليا بـــالغلاف الجوي ) يمر خلالها الهواء من ثقوب مادة القماش فتتصيــد مــادة الايثيليــن جليكول الملوثات الكيميائية العالقة بالهواء خلال هذه الفترة .

وهنا لا يمكن تقدير كمية الهواء المارة عبر الثقوب كما فـــي الطريقــة الأولى وهو ما يعيب هذه الطريقة ولكن تتمــيز بســهولة وبســاطة تنفيذهــا وإجرائها ورخص تكاليفها وعدم احتياجها لطاقة كهربية للتشغيل وهو ما قــد يصعب توفره في بعض الأحيان بالأماكن المراد أخذ العينات منها .

وبعد إنتهاء المدة يتم استخلاص قطعة القمــاش بمخلــوط اســتخلاص ( زاحة ) مناسب وتبعا لنوعية المركب المراد دراســته وغالبــا مــا يســتخدم مخلوط الهكسان ( غير قطبي ) والأسيتون ( قطبي ) بنسبة ١:١ وقــد يتــم الاستخلاص بوحدة سوكسلت للاستخلاص المستمر ثم يبخر المذيــب وتقــدر متبقيات الملوث بالكروماتوجرافي الغازي حيث يبلغ معدل الاسترجاع بـــهذه الطريقة لمدى يتراوح بين ٨٦ - ١٠٠ % جدول رقم (١١-٢) .

جدول رقم (١١-٢) : معدل الاسترجاع لبعض السموم الهيدروكربونية الكلورونية العضوية والفوسفورية العضوية

| المركب | ٪ لمعدل الاسترجاع | التركيز الموضوعppb | اقل تركيز يمكن قياسه |
|---|---|---|---|
| باربارا - ددت | ١٠٠ | ١,٤٠ | - |
| باربارا - دد ا | ١١٠ | ٠,٥٥ | ٠,٠٩ |
| اندرين | ١٠٦ | ١,٤٠ | ٠,٢٢ |
| ديلدرين | ١٠٤ | ٠,٨٠ | ٠,١٤ |
| الدرين | ٩١ | ٠,٢٥ | ٠,٠٤ |
| B-سادس كلوريد البنزين | ٩٨ | ٠,٥٥ | ٠,٠٩ |
| سادس كلوريد البنزين | ٩٣ | ٠,٢٥ | ٠,٠٨ |
| γ سادس كلوريد البنزين | ٩٦ | ٠,١٤ | ٠,٠٣ |
| اندوسلفان | ١٠٦ | ٠,٦٥ | 0.N |
| توكسافين | ٩٩ | ٢٦,٠ | ٤,٤٤ |
| هبتاكلور | ١٠١ | ٠,٢٠ | ٠,٠٤ |
| هبتاكلور ايبوكسيد | ١٠٢ | ٠,٣٥ | ٠,٢٤ |
| ميركس | ١٠٣ | ٣,٠ | ٠,٤٧ |
| آروكلور | ٩٧ | ٢٦,٠ | ١,٦٠ |
| مالاثيون | ٩٥ | ٨,٠ | ١,٤٠ |
| رونيل | ٩٤ | ٤,٠ | ٠,٧٠ |
| ميثيل أزينفوس | ٩٠ | ٨٠,٠ | ٢٣,٠ |
| ايثيل باراثيون | ٨٩ | ٦,٠ | ١,٠ |
| ميثيل باراثيون | ٨٦ | ٨,٠ | ١,٤٠ |
| ديازنيون | ٨٠ | ٢,٤٠ | ٠,٤٠ |

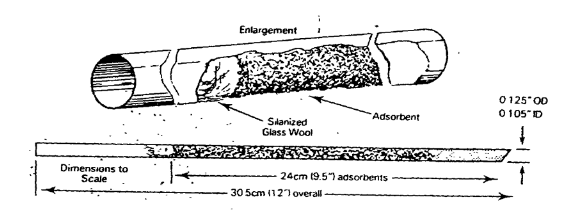
٤- **شبكة نيلون (Nylon gauze) :**

وتفيد كثيرا في جمع متبقيات الملاثيـون ( Malathion ) الملوثـة للـهواء بالمناطق الزراعية أو بأماكن تخزينه حيث يتم استخلاص المتبقيـات أيضـا بمخلوط الهكسان والأسيتون وقد تستخدم شبكات سلك لا يصـدأ ( Stainless Steel nets ) تغطى بطبقة من البولي إيثيلين جليكـول ( Poly Ethylene glycol ) كمصيدة ناجحة لامتصاص المركبات الهيدروكربونية العضويـة المكلـورة ( Chlorinated Hydrocarbons ) كمركب الددت ومشابهة ومماكناتـه ( DDT & Isomers analogues ) كذلك الديلدرين والألدرين ثم تسـتخلص منـها بواسـطة البنزين .

وكذلك يمكن استخدام شبكة من الصوف الزجـاجي ( Glass Fiber Filter ) تعامل بالأيثيلين جليكول وتعد مصيدة ناجحة جدا وكفاءتها عالية فـي جميـع المركبات الهيدروكربونية العضوية خاصة الهالوجينية منها والمتطايرة منـها بصفة أخص ( Vaporized ) أو الإيروسولات ويبلغ معـدل الاسـترجاع بـها ( Rate of Recovery ) لنسبة تتراوح بين ٩٢- ١٢٨ % (١١-٢).

٥- **وحدات أخذ العينات الصلبة ( Solid Samplers )**

وهنا يتم سحب الهواء خلال عمود زجاجي يشبه أعمدة الكرومـاتوجرافي ( Column Chromatography ) ، شكل رقم (١١-٢) حيث يتم حشوها ( Packing ) بمادة ادمصاص صلبة ( Solid adsorbent support ) مثل الكرموسـورب ١٠١ ( Chromosorb : 101 ) والتي تتراوح حجم حبيباتها بين ٦٠-٨٠ مـش أو ٢٠-٦٠ مش وتغلف بطور سائل ( Liquid phase ) مثل زيت البرافين ثـم يسـحب الهواء المراد اختباره من خلال العمود بمعدل يبلـغ ١ م٣ / دقيقـة ويمكنـه تصيد الهيدروكربونات العضوية والـهيدروكربونات العضويـة المكلـورة ( المهلجنة) جدا وكذلك مركبات التراى فلوراليـن ( Trifulraline ) وممثلاتـه الناجمة عن الهدم الضوئي ( Photo decomposition ) .




شكل رقم (١١-٢) : مصيدة ادمصاص لملوثات الهواء الجوي المتطايرة ( موصى بها من وكالة التلوث البيئي) .

وبعد انتهاء الوقت المحدد لأخذ العينة ، يتم إزاحة أو نـزع ( Elution ) المركبات التي تم ادمصاصها بنسب معينـة أو تسـتخدم وحـدة سوكسـلت للاستخلاص باستخدام مخلوط المذيبات هكسـان : أسـيتون بنسـبة ١ : ١ وتستمر فترة الاستخلاص بوحدة سوكسلت لمدة ٤ سـاعات وتتميز هـذه الطريقة بكفاءتها العالية ونسبة استرجاعها الكبيـرة ( ٨٨-١٨٤ %) كذلـك يمكن ملئ الأعمدة بكسر الزجاج ( Glass beads ) المغطى سـطحه بـالأيثيلين جليكول أو زيت بذرة القطن أو تملأ بمادة التيناكس (Tenax ) وهي كمصيـدة ذات كفاءة عالية لتصيد آثـار مركبـات البيفينـول ( Biphenol ) أو تمـلأ بالجرافيت ( Corbonblack ) أو بمادة الكاربوباك الجرافيتية ( Cerbopack graphitized ) لتصيد الهيدروكربونات العضوية .

كذلك وجد أن مادة البولى يوريتان ( Polyurethane ) ذات كفاءة عالية جـدا في ادمصاص وامتصاص جزئيات مركـب الـددت ومشـابهاته ومماكناتـه والكلوردان والبيفينولات عديدة الكلور ( PCB,s ) بكفـاءة عاليـة وبمعـدل استرجاع يصل إلي ٩٠% .

٦-أعمدة :خرطوشة الإدمصاص (Cartridge Containing support ):

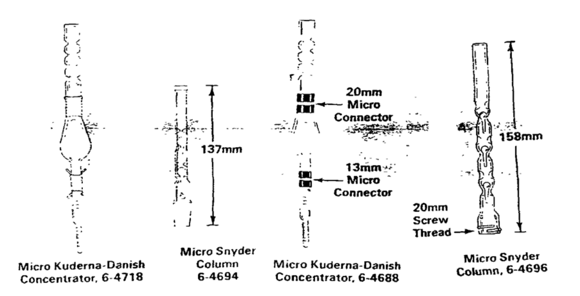
حيث توضـــع مـــادة الادمصـــاص كالســـيليكون المغلـــف للكروســـوب ( Chromosorb A- Silicone (p) ) في أعمدة قصيرة : خرطوشة وذلك كمصيـــدة عالية لامتصاص أبخرة الهيدروكربونات العضوية الكلورونيـــة حيـــث يتـــم سحب الهواء الملوث خلالها بمعدل ١٨ لتر/د ثم يستخلص .

وأي من طرق جمع العينات السابقة فأن الخطوات التالية تتبع لاســـتكمال باقي طريقة التحليل :

١-يتم نقل ٢٠٠ ملل من الإيثلين جليكول والتي تمثل استخلاص قـــارورتين من وحدات أخذ العينات بوحدة أخذ العينات ( Greensburg Smith impringer ) والتي تمثل سحب الهواء الملوث لمدة ١٢ ساعة ( ٤٠ م٣ هـــواء) فـــي قمع فصل ( Separatory funnel ) سعة ٢ لتر حيـــث يتـــم غســـل أوعيـــة الوحدات ( نقل كمي ) بواسطته كميات من محلول كبريتات الصوديـــوم ٢% ثم يضاف إليها ١٠٠ ملل من ماء للغسيل حتى يصل الحجـــم إلـــى ٧٠٠ ملل وقد يكون المضاف للغسيل هو محلول ٢% كبريتات صوديـوم ثم يضاف ١٢٠ ملل هكسان لقمع الفصل ويحكم قفله جيدا ويرج بشـــدة لمدة دقيقتين وبعد ١٥ ثانية وبحذر يتم فتح الغطاء لتصريـــف الضغـــط البخاري لأبخرة المذيب ثم يترك للسماح بانفصال الطينية .

٢-يتم تسريب الطبقة المائية السفلية لقمع فصل ثاني سعة ٢ لتر ويضـــاف إليها ١٢٠ ملل هكسان وترج بشدة لمدة دقيقتيـــن ثـــم يســـمح لتســـريب الضغط البخاري المذيب ويترك للسماح بانفصال طبقتي المذيبات ويتـــم صرف الطبقة المائية لقمع فصل ثالث سعة ٢ لتر ثم يضاف اليـــها ١٢٠ ملل هكسان ويكرر ما سبق وهنا يتم صرف وإهمال الطبقـــة المائيـــة ( السفلية ) . ويلاحظ أنه في حالة تكون مستحلب يضاف ١٠ ملـــل مـــن محلول كلوريد الصوديوم المشبع لكسر المستحلب المتكون .

٣-يجهز عمود كرماتوجرافي بطول ١٥٠ مللم وقطــــر داخلـــي ٢٤ مللـــم ويوضع بنهايته المسحوبة سدادة من الصوف الزجاجي (Glass wool plug) أعلى الصنبور حيث يملأ بارتفاع ٥ سم طبقة من كبريتات الصوديـــوم اللامائية لتجفيف مستخلص الهكسان بقمع الفصـــل الأول عنـــد إمـــراره خلالها حيث يثبت أسفل العمود دورق الكيودرنـــا دانيـــش ( Kuderna - Danish ) شكل رقم (١١-٣) المثبت به أنبوبة تركيز مدرجة ســـعة ١٠ ملل قطع من زجاج ٥مللم لمنع الفوران ويستقبل بها مستخلص الهكســـان الثاني والثالث خلال عمـــود الكرمـــاتوجرافي ( كبريتـــات الصوديـــوم اللامائية ) ثم يوصل عمود سيندر ذو الثـــلاث كـــرات ( 3- ball Snyder column ) .




شكل رقم (١١-٣) : وحدة الكيودرنا دانيشي

٤-تثبت وحدة الكيودرنا دانيش بحمام مائي يغلي على درجـــة ٩٥-١٠٠ م لتبخير المستخلص حتى ٥ملل ( بعد أن يبرد ) ولا يجب التركيز لأقـــل من ذلك حتى لا يحدث فقد في متبقيات المركب المستخلص ، كذلك يتـــم التحكم في درجة حرارة الحمام المائي برفعها أو خفضـــها حتـــى تبـــدأ خروج أبخرة المذيب فإذا كانت سريعة و قوية ( Being expelled ) تنخفض درجة الغليان لمنع اندفاع المذيب من العمود حتى لا تخرج منه قطـــرات فيحدث فقد في مكونات المركب والعكس حتى الوصول للحالة المثلى مـن درجة الحرارة اللازمة للتبخير. وبعد تمام التبخير ( حتى حجم ٥ملـــل ) تخرج الوحدة من الحمام المائي وتترك لتبرد ويرفـــع وتغســل الـــدورق ثلاث مرات بحجم قدرة ٣ملل هكسان .

٥-يتم تثبيت العمود المطور لسنيدر ( العمود الدقيق Modified micro Snyder column ) بأنبوبة التركيز المدرجة وتوضع في حمام مائي يغلـــي ويتـــم التبخير والتركيز حتى ١/٢ ملل ويجب رجها باستمرار أثنـــاء الغليـــان حتى لا يحدث تسخين زائد ( Super heating ) فتغلـــي فجـــأة ( Suddenly boiling ) فتخرج بعض قطرات المذيب مما يؤدي بدورة لفقد في تركـــيز المكون الملوث كما أن التسخين الزائد يعني التسخين لأعلى من درجـــة غليان المحلول ، كذلك لا يجب التركيز لأكثر مـــن ١/٢ ملـــل حتـــى لا يحدث فقد في التركيز ، ثم يضاف ٣ ملل هكسان للمركـــز ثـــم تجـــرى عملية التركيز مرة أخرى للتخلص من أي أثار للمثيلين كلوريد (Me Cl ) وذلك حتى الوصول مرة أخرى إلي حجم قدره ١/٢ ملل .

٦-تتم عملية تنقية المستخلص باستخدام عمود الفلورسيل تمهيدا للحقن فـــي جهاز كروماتوجرافيا الغازي السائل ( Gas Liquid Chromatography : GLC )

**ويجب ملاحـــظة ما يلي جيداً :**

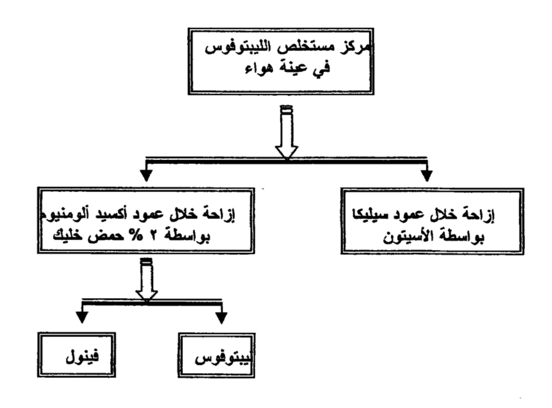
- إذا كان من المحتمل أن تكون المواد الملوثة قطبية فيمكن أخذ عينـــة هواء أخرى وتجري عليها الإزاحة من العمود بواسطته ١٥ ملل أســيتون - مثيلين كلوريد ( ٢٥ : ٧٥ ) خاصة إذا مـــا كـــانت هـــذه الملوثـــات

هيدروكربونيـــة عضويـــة تحتـــوي علـــى الفوســـــفور أو ممثلاتـــــه
. ( Organophosphate & Its metabolites)

- في حالة تلوث الهواء بملوثات هيدروكربونيـــة عضويـــة كارباماتيـــة يجب اشتقاقها بالمستخلص النقـــي قبـــل عمليـــة التقديـــر ( Carbamate ) ويتـــم الاشـــتقاق بواســـطته ١ فلـــورو -٢ ، ٤ داى نيتروبنزين ( 1-Fluoro – 2,4-dinitro benzene ) في محلول منظـــم بوارتـــي ( Borate buffer ) ولقد تم تطوير هذه الطريقة للاستفادة بها فـــي عينـــات المياه الملوثة ( طريقة طلعت شفيق وآخرون ) والتي تتلخص في إذابـــة المتبقيات في ٢ ملل أيزوأكتان ثم تضاف قطرة بيريدين ( Pyridine ) ثـــم يعاد تقطيره ثم يضاف ٠,٠٢٥ ملل بنتا فلوربرو بروبيونيك أنهيدريد ( Penta fluoro propionic anhydride ) وتخلط في خلاط إلتفافي ( Vortex mixer ) ليسمح التفاعل بالحدوث خلال ساعة على درجة حـــرارة الغرفـــة ثـــم يضاف ٣ ملل من محلول المنظم ( pH = ٧ ) والمتكون مـــن ٣ جـــم أيدروكسيد صوديوم و ١٧ جم كبريتات بوتاسيوم ( $KH_2PO_4$ ) في ٢٠٠ ملل مقطر ثم يرج جيدا في الخلاط الإلتفافي حتى يقف التفاعل ثم يضـاف ٣ ملل أيزوأكتان و ١/٢ ملل أسيتونيتريل وتخلط ثانية لمدة ٣٠ ثانية ثـــم يسمح للطبقات بالانفصال فتزال الطبقة السفلي وتهمل ثم يضاف ٢ ملـــل ماء وتخلط جيدا ثم ١/٢جم كبريتات صوديوم لا مائية وتخلط جيـــدا ثـــم تحقن في جهاز الكروماتوجرافي الغازي .

- عند وجود جزئيـــات ملوث أخر كالديازينون كمادة متداخلة عند تقدير الكارباريل مثلا ( Carbaryl ) الكرباماتي خاصـــة إذا مـــا أرتفـــع تركـــيز الديازينون عن ٢ نانوجرام فهنا لا بد من إزالـــة الديـــازينون بالمعاملـــة الحامضية في صورة محلول مائي لكلوريد الهيدروجين وتتلخص في نقـل ١/٢ ملل أيزوأكتان من العينة المشتقة المحتوية على المركب الكرباماـــتى لأنبوبة الطرد المركـــزي ثـــم يضـــاف ١ ملـــل ٦ عيـــاري حمـــض الهيدروكلوريك وتخلط / دقيقة وتترك لتستقر ٥ دقائق ثـــم تخلـــط مـــرة أخري / د ثم يسمح للطبقات بالانفصال حيث تـــزال الطبقـــة الســـفلي ( الأيزوأكتان ) ، ثم تغسل بدفعتين كل منها ٢ ملل ماء ويهمل بكل مرة ثـــم

تضاف ٢/١ جم كبريتات صوديوم لا مائية لإزالة آثار الرطوبة ثم تحقن العينة لتحليل الكرباماات .




شكل رقم (١١-٤): رسم تخطيطي لاستخلاص وتنقية وتقدير مركب الليبتوفوس (Leptophos) وممثلاته من عمودي سيلكا جيل وألومنيا

- حالة وجود جزئيات من مركب المالاثيون فإن طريقة اشتقاق المركب الكرباماتي تؤدي لانهياره .

- يلاحظ أن المعاملة الحامضية تزيل مركب الأمينوكارب (Aminocarb) والميكساكاربامات وعليه فهذه الطريقة يمكن استخدامها لتحليل الأمينوكارب و الميكساكاربامات في وجود مواد ملوثة أخرى .

- يجب قبل استخدام الإثيلين جليكول (EG) تقيمه فأي لوط منـــه تكـــون العبوات مغلفة بالتيلفون حيث تؤخذ عينة وتحقـــن فـــي وجـــود كاشـــف الإلتقاط الإليكتروني (Electron Capture Detector : ECD) أو كاشف اللـــــهب الضوئي (Flame Photometric Detector : FPD) للتأكد من عدم احتوائه علـــى شوائب ملوثة .

والجدولين التاليين جدول رقـــم (١١-٣) والجـــدول رقـــم (١١-٤) يوضحا معدلات الاسترجاع للعديد من المركبـــات المختلفـــة فـــي تركيبـــها الكيماوي من الإيثلين جليكول :

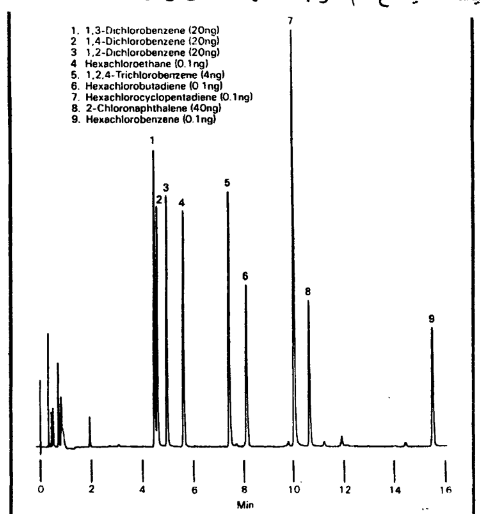
جدول رقم(١١-٣):معدل استرجاع عدة مركبات مختلفة من الهواء الملوث المستخلص بالايثلن جليكول والمنقى بعمود فلورسيل

| المركب | الكمية الموضوعـة Spiking L. اتوجرام / م٣ | % معدل استرجاع |
|---|---|---|
| A-بنزين هكساكلوريد | ٢ | ٩٧ |
| بنزين هكساكلوريد | ٤ | ٨٩ |
| بارا - بارا - ددت | ٥ | ٩٧ |
| بارا - بارا - ددا | ٤ | ٩٦ |
| بارا - بارا - ددت | ٨ | ٩٥ |
| هيبتا كلور | ٢ | ٩٧ |
| هيبتاكلور إيبوكسيد | ٣ | ٩٧ |
| لندين | ٢ | ٩٦ |
| ألدرين | ٢ | ٩٤ |
| ديلدرين | ٤ | ٩٤ |
| رونيل | ٣ | ٨٨ |
| مالاثيون | ٥ | ٨٧ |
| ميثيل باراثيون | ٥ | ٨٨ |
| إيثيل براثيون | ٥ | ٨٦ |
| كاربوفينيثون | ١٠ | ٨٦ |
| ديازينون | ٢ | ٨٩ |
| أروكلور ( ١٢٥٤ ) | ٢٥ | ٩٦ |

جدول رقم (١١-٤) : معدلات استرجاع مركبات مختلفة في تركيبها الكيماوي

| المركب المسترجع | مستوى منخفض | | مستوى مرتفع | |
|---|---|---|---|---|
| | الكمية الموضوعة | استرجاع | الكمية الموضوعة | استرجاع |
| ايثيون | ٦٠ | ١٢٩ | ٢٤٦ | ٩٧ |
| بايجون | ٢٠ | ١٢٦ | ١٠٠٠ | ٨٦ |
| بارا وبارا – ددت | ١٠ | ١٠٩ | ٦٤ | ٩٥ |
| بارا وبارا – ددا | ١٠ | ١٠٦ | ١٦ | ٩٩ |
| ترايثيون | ١٠٠ | ١٠٧ | ٣٧٦ | ٨١ |
| مالاثيون | ٥٠ | ١٠٤ | ٤٦٠ | ٩٧ |
| بارا- بارا -ددد | ٢٠ | ١٠٣ | ٦٤ | ٨٤ |
| كارباريل | ٤٠ | ١٠٣ | ٢٠٠٠ | ١٠٤ |
| ديلدرين | ١٠ | ١٠١ | ٤٠ | ٩٢ |
| اورثو بارا – ددت | ١٥ | ١٠٠ | ٤٨ | ٩٢ |
| ميثيل باراثيون | ٤٠ | ٩٧ | ١٦٢ | ٨٧ |
| ديازينون | ١٠ | ٩٧ | ١٠٩ | ٩٢ |
| ميثيوكارب: ميزرول | ٤٠ | ٩٦ | ٢٠٠٠ | ٩٥ |
| رونيل | ٢٠ | ٩٦ | ٨٤ | ٨١ |
| ألدرين | ٥ | ٩٥ | ٨ | ٧٧ |
| اندرين | ١٠ | ٩٥ | ٨٠ | ٩٢ |
| باراثيون | ٥٠ | ٩٣ | ٢٠٧ | ٩٠ |
| هيبتاكلور أيبوكسيد | ٥ | ٩٣ | ١٨ | ٨٧ |
| لندين | ٢ | ٩٢ | ٨ | ٨٥ |
| α بنزين هكساكلوريد | ٢ | ٨٧ | ٦١٤ | ٨٠ |
| β بنزين هكساكلوريد | ١ | ٩١ | ٨ | ٨٠ |
| لاندرين | ٢٠ | ٨١ | ١٠٠٠ | ٨٥ |
| كاربوفيوران | ٤٠ | ٧٥ | ٢٠٠٠ | ٨٦ |
| أمينو كارب ( ميتاسيل) | ٨٠ | ٥٩ | ٤٠٠٠ | ٧٨ |
| زكتران ( ميثاكاربامات) | ٨٠ | ٥٢ | ٤٠٠ | ٨١ |

ملحوظة :
انخفاض معدل الاسترجاع مع الايثيون والبـــايجون تكــون نتيجـــة تتداخــل منحنيات الخلفية مع قمم المركبات نفسها مما أدى لرفعها




شكل رقم (١١-٥): منحنيات فصل بعض المواد الملوثة للهواء الجوي والظروف الخاصة بها.

# الباب الثاني عشر

# المياه الطبيعية ومصادر تلوث المياه



## المياه الطبيعية والملوثات ( Natural water resources & pollutants ) :

يقال أن مصدر مياه ملوث أو تلوث عندما يحدث تغير مباشر أو غير مباشر مقصود أو غير مقصود على العناصر الأساسية المكونة له فيصبح دون الصلاحية للإستخدام البشري (Sanitary Domestic Uses) .

وغالبا ما يحدث التلوث نتيجة الأنشطة البشـــرية المختلفــة : Human) (Activities والتي من شأنها إضافة مواد غريبة تؤدي بدورهـــا لتغــير فــي الصفات الطبيعية أو الكيميائية أو البيولوجية حتى ولو كان هذا التغير طفيــف إلا أنه في النهاية يؤثر على الصحة العامة (Public Health) مثل :

- تغير في الصفات الطبيعية أو الكيميائية أو البيولوجية عن الصفات الموصي بها .
- تغير في محتواها من المواد الصلبة الذائبة أكبر من التركيز المسموح به أو غير المواد المسموح بها .
- تغير في محتواها من المواد العالقة أكبر من التركيز المسموح بـــه أو غير المواد المسموح بها .
- تغير في محتواها من المواد المترسبة أكبر من التركيز المسموح بــــه أو غير المواد المسموح بها.
- تغير في محتواها من المواد العضوية الذائبة أو الغير ذائبة المســموح به أو غير المواد المسموح بها .

ويجب الأخذ في الاعتبار أن مساحة المسطحات المائيــة و تمثــل ٣/٤ مساحة سطح الكرة الأرضية وهو ما يمثل ١٤٠٠,٠٠٠,٠٠٠ كــم٣ أي مـــا يشكل ٨٠% من مساحة مسطح الكرة الأرضية وهي :

- المياه العذبة (Fresh water) كما في ميــاه الأنهــار والبحيرات.
- الميــاه المالحــة كمــــا فــي البحــــار والمحيطــات والبحــيرات ( Marine water ) وهي على النحو التالي :

**أ-المياه العذبة (Fresh Water) :**

كالأنهار والبحيرات العذبة (Lackes) والبرك والمـــاء الجوفـــي (Ground Water) وتغطي مساحة ٥٠,٠٠٠ كم٢ وهو ما يمثل نسبة ٨% من المســاحة الكلية للمياه وهو ما يبلغ ٩,٧٧٠,٠٠٠ ميل مكعب من الماء ، وهـــي دائمـا في تجدد دوري حيث تتبخر بارتفاع درجة الحرارة فتشكل سحب تتكثف مــع برودة الجو فتهطل مطرا .

ويلاحظ أن نسبة المياه العذبة تقل تدريجيا لإرتفاع نســبة الملوحــة بـــها تدريجيا خاصة بالمسطحات المائية المغلقة نتيجة عمليـات البخـر المســتمر لإرتفاع درجة الحرارة كذلك البحيرات شبه المغلقة والتـــي تتصــل بـــإحدى جوانبها بمياه مالحة من البحر .

**ب- مياه المحيطات (Marine oceans water)**

وهي مياه مالحة تبلغ درجة ملوحتها ٣٥ جزء في الألف وتبلغ مساحتها ٣٦١,٠٠٠,٠٠٠ كم مربع .

**ج-مياه البحار (Sea water)**

وهي مياه مالحة وهي ما تمثل ٧٦,٦% من مساحة سطح الكرة الأرضية ويمثل حجمها ١٧٣٠,٠٠٠,٠٠٠ كم مكعب عندما يكون بعمق ٣,٧٩٥ متر .

**د-مياه الجليد الدائم بالقطبين وقمم الجبال :**

ويمثل ٧,٣٢٨,٠٠٠ ميل مكعب .

والمسطحات المائية أما :

• **مياه سطحية (Surface Water)**
وتبلغ ٤٥,٠٠٠ ميل مكعب وهي مرئية كما البحار والمحيطات والأنهار والبحيرات والبرك والمستنقعات والممرات المائية .

• **جوفية (Ground Water)**
وتبلغ كميتها ١,٠٧٤,٠٠٠ ميل مكعب وهي غير مرئيـــة لوجودهـــا تحت الأعماق بباطن الأرض وهي مصـــــدر المـــاء الوحيـــد للحيـــاء بالمناطق الجافة أو الصحراوية .

والماء الجوفي هو الماء المستبقى للصخور الرسوبية أثناء تكوينـــها الجيولوجي لذا غالبا ما يعرف بالماء الممعدن أو الحار أو الصـــهرى أو الصحراوي وذلك نتيجة لتسرب المياه البحريـــة أو المحيطيـــة خـــلال طبقات اليابسة بالمناطق الساحلية أو من الماء الكوني سواء عن طريـــق المطر مباشرة أو من انصهار الجليد والثلج والذي يمثـل ٧,٣٢٨,٠٠٠ ميل مكعب والذي بعد إنصهاره يجري على سطح الأرض ويتخللها مـــع الأخذ في الإعتبار نسبة ما يتبخر منه أثناء ســـريانه بـــالفعل المباشـــر للحرارة أو الرياح أو بالفعل الغير مباشر عن طريق النتح النباتي.

وهنا تتحكم تضاريس الأرض ( Topography) في :

- نسبة ما يتبخر منه فالنسبة المتبخره تختلف من مكان لأخر
- أو نسبة ما يتشرب منه خـــلال الصخـــور المختلفـــة كـــالصخور الجيرية والصخور الرملية والصخور الكلسية أو الصلده الجرانيتية
- أو يمتص بالنبات وتتفاوت تبعاً لنوع النبات والفصل من السنة .
- وكذلك كمية ماء الري والمتفاوتة أيضا تبعا لنوع النبات والفصـــل من السنة والسعة الحقلية للأمتصاص ( Hold Water Capacity : HWC) والتي تختلف من تربة لأخرى خاصة تلك الكمية الزائدة عن الســـعة الحلقية والمتسربة إلي المياه الجوفية والموجودة في ثلاث مستويات .

وتوجد المياه الجوفية في ثلاثة مستويات تبعاً لمكان تواجدها :

المستوي الأول : مستوي نطاق عدم التشبع :
ويقع هذا المستوي أسفل سطح القشـــرة مباشـــرة ويســـمى بنطـــاق مستوى عدم التشبع وذلك لأن الماء يمر من خلال هـــذه الطبقـــة إلـــي المجموع الجذري للنبات .

المستوي الثاني : مستوى التشبع المتوسط :
حيث تقوم مسام هذه الطبقة بمسك المياه عقـــب الـــري أو عقـــب هطول الأمطار .

الثالث : المستوى الدائم التشبع :
ويمتد هذا المستوي في الطبقة الصلده الصماء وهذه الطبقة عبـــارة عن صخور وحبيبات مملوءة بالماء دائما .
والجدول التالي جدول رقم (١٢-١) يمثل مصـــــادر والحجـــوم النسبية لها .

وتظهر أهمية عدم تلوث الماء للكتلـــة الحيـــة : للكائنـــات الحيـــة المستخدمة له (Bio mass) وبالتالي مـــدي درجـــة تعرضـــها للتلـــوث الموجود به حيث يوجد ما يقرب من ١٨٠,٠٠٠ نوع من الحيوانـــات و ١٠,٠٠٠٠ نوع من النباتات وهو ما يشير لأهمية الماء للكائنات الحيـــة بأنواعها المختلفة حيث :

- يمثل ٥% من وزنها على الأقل بينما يبلغ وزن الماء أكـــثر مـــن ٩٠% من وزن النباتات .
- والأكثر من ذلك أنه لا تتم أي عملية فسيولوجية بجسم أي كـــائن حي إلا في وجود الماء خاصة العمليات الحيوية الإنزيمية المختلفـــة بالجسم ( عملية الهضم ) .

- كما يدخل في تركيب إفرازاتها المختلفة كالعرق والبول والبراز بالإضافة لمساهمته أصلا في التخلص من الفضلات بإذابتها وطرحها خارج الجسم .
- كما يعد ملطف للجلد بتبخر قطرات العرق المائية من على سطح الجلد بالجسم مما يؤدي لانخفاض درجة حرارته .
- كذلك أهمية في أعمال النظافة وإعداد الغذاء .
- كما لا يمكن للنباتات امتصاص المواد الغذائية من التربة المنزرعة فيها إلا في صورة مذابة سائلة وزائدة عن السعة الامتصاصية لحبيبات التربة والمتوقفة على نوعية حبيبات هذه التربة وكمية المادة العضوية بها ومستوى الكائنات الحية الدقيقة بها .

جدول رقم (١٢-١) : مصادر المياه و الحجوم النسبية لها :

| المصدر | الكمية كم٣ | النسبة المئوية |
| --- | --- | --- |
| بحار ومحيطات | ٣٢٢,٣٠٠,٠٠٠ | ٩٧,٢٠ |
| جليد القطب | ٢٩,٢٠٠,٠٠٠ | ٢,١٥ |
| غيوم ورطوبة | ١٢,٩٣١ | ٠,٠٠١ |
| المجموع | ٣٥١,٥١٢,٩٣١ | ٩٩,٣٥١ |
| مياه جوفية بعمق >٨٠٠ م | ٤,١٧٠,٠٠٠ | ٠,٣١ |
| بحيرات صالحة وبحار داخلية | ١٠٤,٢٨٠ | ٠,٠٠٨ |
| المجموع | ٤,٢٧٤,٢٨٠ | ٠,٣١٨ |
| مياه جوفية يعمق < ٨٠٠م حلوة | ٤,١٧٠,٠٠٠ | ٠,٣١ |
| بحيرات حلوة | ١٢٥,١٠٠ | ٠,٠٠٩ |
| رطوبة | ٦٦,٧٤٢ | ٠,٠٠٥ |
| أنهار وجداول | ١,٢٥١ | ٠,٠٠٠١ |
| المجموع | ١,٣٦٣,٠٩٣ | ٠,٣٢٤١ |
| المجموع الكلي | ٣٦٠,١٥٠,٣٠٤ | %٩٩,٩٩٣١ |

**خصائص المياه :**

تتميز المياه كمكون من مكونات النظام البيئي ( Ecosystem components ) بصفات فريدة تتفرد بها عن المكونات الأخرى وهي :

**أ-الدورة الهيدرولوجية للماء ( Hydrologic cycle ) :**

وهي خاصية فريدة يتميز بها الماء الذي لا يستقر في موقع تجمع له وإلا لما كانت هناك فرصة لنشوء حياة على وجه الأرض وبمكان غير مكان التجمع فطاقة الشمس تسخن مياه المسطحات المائية كالمحيطات والبحار والأنهار أينما كانت فيتحول مائها لأبخرة تاركة الأملاح والشائبات الأخرى تداخل مع الهواء الجوي فتزداد درجة رطوبة الهواء ( غيوم ) ثم يمتص الهواء وما يحمله بعد ذلك الطاقة الحرارية من الشمس فيتصاعد لأعلى وهنا يتفاعل مع طبقات جوية باردة فتتكثف رطوبته ويتحول لمتساقطات في الصورة السائلة ويعود مرة أخرى بشكل مطر أو برد أو ثلج أو صقيع أو ندى تبعا للظروف الجوية السائدة المحيطة ولكن لا يحتوي على أملاح ( ماء مقطر) ويقدر بنحو ١٢,٩٣١ كم مكعب .

وعند عودته للكرة الأرضية يسقط في البحار أو المحيطات أو على سطح اليابسة فيتجمع في جداول وأنهار لترجع بها مرة أخرى في نهاية المطاف للبحر وتستغرق هذه الدورة ١٢ يوم .

وعليه ترتفع للجو ٣٩٤,٠٠٠ كم مكعب من مياه البحر:

- يعود منها ٧٥% لتمتزج بالماء المالح مرة أخرى .
- أما الباقي ٩٨,٥٠٠ كم مكعب فيسقط منه ٦١٦٠٠ كم مكعب على التربة لفترة ثم يعود للجو مرة أخرى في صورة بخار ماء بالتبخير أو النتح أو التنفس .

ولا يمكن إيقاف هذه الدورة حيث أن طاقتها المحركة هي طاقة الشمس والتي لا تغيب مطلقا وهو ما يعني في مضمونه استمرارية البخر وتساقط المطر وهو ما يعطي للحياة استمرارية على الأرض .

**ب- إمكانية وجود الماء في حالاته الطبيعية الثلاث :**

حيث يمكن وأن يتواجد الماء بصوره الثلاث على درجات الحرارة العادية :

- صلب ( Solid : Ice state )
- سائل( Liquid state )
- غاز( Gas ) .

**ج- الماء لا يدمر :**

حيث لا تستطيع النار عمل شيء معه سوى تحويله للحالة الغازية فيتبخر لأعلى بالهواء ثم يعود لحالته الأصلية مرة أخرى خلال الدورة والهيدرولوجية في إثني عشرة يوم .

**د-عملية الحرق :**

فتعطي عملية الحرق ( أكسدة الكربوهيدرات ) ماء حيث يقوم النبات بتجزئة الكربوهيدرات ثم إعادة تركيب جزيئاته مع ثاني أكسيد الكربون أثناء عملية التمثيل الضوئي حيث أن عملية حرق الكربوهيدرات ( الأكسدة) وعملية التمثيل الضوئي عمليتان مضادتان ومتوازيتان في نفس الوقت .

**هـ-الماء كوسط مناسب للأنشطة البشرية :**

يعد الماء الوسط الوحيد الملائم للعمليات الحيوية والفسيولوجية وكذلك لطاقة الأنشطة البشرية .

**و-طاقة تكوين جزيء :**

يحتاج تكون جزيء الماء إلي كمية من الطاقة كبيرة ويلاحظ أن كمية الطاقة اللازمة لفصل ذرات جزئي الماء هي نفسها التي تنطلق عند اتحادها لتكوين روابط جزئي الماء .

**ز- الشكل الفراغي لجزيء الماء :**

يوجد جزيء الماء في شكل قضيب مغناطيسي و ذلك نتيجة عدم انتظام توزيع الإليكترونات بالجزيء فتركز حول ذرة الأكسيجين ويأخذ هذا الجانب شحنة سالبة بينما يأخذ الجانب الأخر ( الهيدروجين) شحنة موجبة .

**ح- خصائص الماء النقي :**

وتتسم جزيئات الماء النقية بعدة صفات فريدة ألا وهي :

- الماء الغير ملوث عديم اللون والطعم والرائحة و رائق .
- يحتوى على نسبة معينة من الأملاح .
- خالي من الكائنات الحية الدقيقة صدق الله سبحانه وتعالى في قوله " أفر أيتم الماء الذي تشربون ، أنتم أنزلتموه من المزن أم نحن المنزلون ، لو نشاء جعلناه أجاجا أفلا تشكرون " .
- كما ترجع قوة الإذابة في الماء ( Solvent power ) لاحتوائه على ثاني أكسيد الكربون والأكسيجين والنيتروجين والكبريت وبعض المعادن كالصوديوم والماغنسيوم والكالسيوم والحديد ، جدول رقم (١٢-٢) .

ويختلف متوسط الاستهلاك اليومي للفرد تبعا للظروف الجوية والعادات ومن يوم لأخر تبعا لضغط المياه وعدد ساعات الإمداد اليومي بها :

- فيبلغ معدل الاستهلاك اليومي للفرد ١٠٧,٠ لتر ماء للشرب وتجهيز الطعام والغسيل والاغتسال .
- ويبلغ معدل الاستهلاك اليومي للبقر ٦٨,٢٥ لتر ماء
- ويبلغ معدل الاستهلاك اليومي للحصان ٤٥,٥٠ لتر ماء
- ويبلغ معدل الاستهلاك اليومي دجاجة ٠٠,٠٩ لتر ماء
- ويبلغ معدل الاستهلاك اليومي خروف ١٣,٦٠ لتر ماء
- ويبلغ معدل الاستهلاك اليومي لري الحدائق ٠١,٤٠ لتر ماء /م٢
- ويبلغ معدل الاستهلاك اليومي لرش الطرق ٠١,٥٠ لتر ماء /م٢

جدول رقم (١٢-٢) : مكونات الماء النقي ( الغير ملوث ) حيث النسب بين الأقواس هي مواصفات مياه الشرب تبعا لمنظمة الصحة العالمية ( WHO )

| المكون | نسبة وجودة مللج/لتر (جزء في المليون) | المكون | نسبة وجودة مللج/لتر (جزء في المليون) |
|---|---|---|---|
| فلوريد | ١,٥ (٠,٦) | كروم | ٠,٠٥ |
| رصاص | ٠,١ | سيانيدات | ٠,٠١ ( ٠,٠٥ ) |
| زئبق | ٠,٠٠٠١ (٠,٠١) | سيلينوم | ٠,٠١ |
| كاديوم | ٠,١ (٠,٠٥) | كالسيوم | ٧٥-٢٠٠ |
| حديد | ٠,٣ ( ٠,١ - ١) | كربونات كالسيوم | ١٠٠-٥٠٠ |
| منجنيز | ٠,٣ ( ٠,٠٥ - ٠,٥ ) | منظفات | ٠,٠٢-١,٠ |
| كلور | ٠,٥ -٠,١ | هيدروكربونات أليفاتيه | ٠,٠٠٢ |
| نحاس | ٣ ( ٠,٥-١,٥ ) | أشعة ألفا | ٣ PC/L |
| زنك | ١٥ (٥-١٥) | أشعة بيتا | ٣٠ PC/L |
| ماغنسيوم | ١٢٥ ( ٣٠-١٥٠ ) | مواد صلبة | ٥٠٠-١٥٠٠ |
| راديوم | $٣×١٠^{-٣}$ كوري | تعكر | ٥-٢٥ وحدة |
| كلوريدات | ٢٥٠(٢٠٠-٦٠٠) | اللون | ٥-٥٠ |
| كبريتات | ٢٥٠(٢٠٠-٤٠٠) | طعم ورائحة مستساغة | - |
| نيترات | صفر | العسرة | - |
| الزرنيخ | صفر(٩,٢) | القلوية | - |
| نيتريت | ١,٠ | العوالق الذائبة | - |
| مونيا | ٠,٠٥ | (Hardness) | - |
| أكسجين ذائب | ١٠,٠ | المواد الصلبة غير ذائبة | |
| فينولات | ٠,٠٠١(٠,٠٠١-٠,٠٠٢) | والكوليفورم(١٠/١٠٠ملل) ويجب ألا يظهر في عينتين متتاليتين. | |

## مصادر تلوث المياه :

تتعدد وتتنوع مصادر تلوث المياه فمنها التلوث بالسموم والملوثات البيئية الكيميائية أو البيولوجية أو بالجسيمات حيث يمثل الماء الوسط الشاسع والذي يشكل مشكلة خطيرة للغاية عند حدوث تلوث به سواء أكان هذا التلوث عن طريق المعاملة المباشرة أو الغير مباشرة ( كالتطاير والانجراف والبخر من التربة ثم انجرافه بالهواء أو عن طريق تكاثف متبقيات هذه السموم والملوثات البيئية مع مياه الأمطار وسقوطها مرة أخرى .

### ١- مصادر تلوث كيميائي :

حيث يعد التلوث الكيميائي أخطر من التلوث البيولوجي حيث تبقي كثير من المركبات الكيميائية ثابتة لفترة كبيرة بالمياه (High stable ) .
بل وقد تتحد وتتداخل (Interactions ) مع بعضها مكونة معقدات أكثر خطرا وسمية وثباتا أو يزداد مستوى تركيزها تدريجيا خلال دورات السلاسل الغذائية (Food Chains) .
ولقد أشارت التقارير بأن نهر الراين قد ألقى به ٨٠ طن زرنيخ ، ٢٠٦ طن كادميوم و ١٠ طن زئبق و ٩٠ طن من المبيدات مع العلم بأن هذا النهر هو مصدر مياه الشرب لحوالي ٢٢ مليون نسمة للمدن على ضفتيه .

وقد يلازم الماء عملية تلوثه كيميائيا في كل مراحله سواء مرحلة هطوله مطرا بالفضاء حيث تختلط سحبه بالهواء الجوي الملوث بجزئيات السموم أو الملوثات العنصرية أو بالمواد المشعة كنواتج للتجارب والإنفجارات الذرية والنووية والجدول التالي رقم (١٢-٣) يوضح مقارنة لبعض الصفات الطبيعية والكيميائية للماء التقليدي ومياه الأنهار سواء بالقرب أو بالبعد عن المصبات والمياه الجوفية :

جدول رقم (١٢-٣) : الصفات الطبيعية والكيميائية للماء التقليدي ومياه الأنهار بالقبر وبعيدا عن المصبات والمياه الجوفية :

| صفات المياه التقليدية | مياه الأنهار | مياه أنهار قرب المصب | مياه جوفية |
| --- | --- | --- | --- |
| عوالق | ٥٠ | ١١٥ | ٣٥٠ |
| عكارة | ٥ | ٢٠ | ١ |
| لون | ٦٠ | ٣٠ | ٥ |
| PH | ٦,٥ | ٧,٠ | ٧,٢ |
| $CL^-$ | ١٠ | ٥٠ | ١٥ |
| $NO_3^-$ | ٠,٢ | ٠,٦ | ١,٠ |
| أمونيا | ٠,٠١ | ٠,٢ | ٠,١ |
| عسرة كلية * | ١٠ | ١١٠ | ٣١٠ |
| BOD | ١ | ٢ | ١ |
| بكتريا كلية ملل** | ١٠ | ٥٠٠٠ | ١٥ |
| بكتريا كلية/ ملل | ٣٠ | ٣٠,٠٠٠ | ٤٠ |

*ماء غير عسر .-٦٠مللج / لتر
ماء متوسط العسرة ٦-١٢٠ مللج / لتر
ماء عسر ١٢٠ -١٨٠ مللج/لتر
ماء شديد العسرة > ١٨٠ مللج / لتر .

** مياه جوفية معزولة عن مصادر التلوث وخالية من البكتريا ( لا تحتاج لمعاملة )
مياه جوفية لا تزيد عدد البكتريا بها عن ٥٠/١٠٠ملل ( تحتاج لمعاملة بالكلور )
مياه جوفية لا تزيد عدد البكتريا / شهر ٥٠٠٠/١٠٠ ملل ( تحتاج لمعاملة بالكلور علاوة على استخدام مرشح رملي )
مياه جوفية لا تزيد عدد البكتريا / شهر عن ٥٠٠٠/١٠٠ملل وتوجد بأكثر من ٢٠% من العينات ( وتحتاج لمعاملة بالكلور قبل وبعد الترشيح ) .

وجزئيات السموم الذائبة في الماء تنتقل سريعا للمياه العادية سواء بالتشرب (Leaching) أو من التربة أو بتسربها من الغلاف الجوي وهنا تعتمد إزالتها والتخلص منها على الصفات الطبيعية والكيميائية :

- فبعضها ينهار تلقائيا .
- أو يتطاير (Volatilization) .
- أو يكون أملاح غير ذائبة في الماء تترسب وترتبط مع الترسبات (Sediments) .
- أما امتصاصها على الحبيبات والجسيمات فيؤدي لمعقدات متماثلة أو يسهل هضمها بواسطة (Filter Feeder) .
- أما أخذها بالكائنات الدقيقة فربما يتبع ذلك بتمثيلها لمشتقات أقل أو أكثر سمية ثم تتراكم حيويا بها (Bio accumulation) .
- أو تخرج وتطرح خارجيا .
- فكثير من الكائنات الحية تملك المقدرة على تركيز محاليلها بدون أن تسبب تلف أو خطورة لنفسها فتعمل كمكبر ( Toxicant Amplifiers ) وهنا تمكن الخطورة الحقيقة على مفترسات هذه الكائنات (Predators) أو المتطفلات عليها ( Parasites ) أو التي بدورها يمكنها تركيزها بتركيزات أعلى في الأنسجة خاصة إذا ما كان معدل الافتراس عالي فيحدث تضخم لكمية السم (Bio magnification) خاصة إذا ما كانت جزئيات المركب السام تتمتع بصفة الثبات والذوبانيه في الدهون مما يثبط إفرازها خارجا .

وتنعكس الصفات الطبيعية لجزئيات المادة السامة على ثباتها : فجزئيات السموم الهيدروفوبية (Hydrophobic) والمتمتعة بدرجة معقولة من الذوبان في الدهون تميل للبقاء والثبات تلقائيا تجاه التغيرات التمثيلية مع الميل الكبير للتراكم الحيوي بالكائنات .

ولقد أظهرت نتائج التحليل الدقيق لمتبقيات السموم الثابتة وجودها في مكونات النظام البيئي حيث تبلغ ٠,٠٠٠٥ جزء في المليون بالأمطار وتبلغ بمياه الأنهار ( المياه العذبة ) $٤ \times ١٠^{-٦}$ جزء في المليون وبالبحيرات تتراوح

بين ١٠-٢٠ × ١٠$^{-٦}$ جزء في المليون وبالمحيطـــات ١×١٠$^{-٧}$ جزء فـــي المليون ولقد ثبت وجود مخلفات منها بالقطب المتجمـــد الجنوبـــي والثلــوج المتكونة على قمم الجبال العالية . كذلك فقد أثبتت الدراسات وجود متبقيـــات مركب الددت في المياه العذبة والذي يبلغ ٠,٠٠٠١ جزء من المليون في حيـــن يصل تركيزها في البحار ٠,٠٠٠٠٠١ و يتضاعف التركـــيز بالارتقــاء فـــي السلسلة الغذائية حيث يبلغ في نباتات المياه العذبة ٠,٠١ وفي بلانكتون البحـــار ٠,٠٥ وفي اللافقاريات بكل من نوعي الميـــاه ٠,٠١ وبالأســـماك البحريـــة ١,٠وبالأسماك بالمياه العذبة ٢ جزء في المليون ، والجدول التالي رقم (١٢-٤) يبين مستوى الأمان لبعض المركبات الثابتة في الميـــاه المســـتخدمة فـــي الأغراض المنزلية ( Sanitary domestic uses ) والأسماك والحياة المائية .

جدول رقم (١٢-٤) : مستوى متبقيات بعض المركبات المسموح به في المياه والأسماك

| المركب | مستوى المتبقيات المسموح به بالمياه بالجزء في المليون | أقصى مستوى مسموح به (MAC) | |
|---|---|---|---|
| | | بالنسبة للأسماك | بالنسبة للحياة البرية |
| هبتا كلور | ٠,١ | ١ | ٠,٠١ |
| إندرين | ٠,٥ | ٠,١ | ٠,٠٠٢ |
| ألدرين | ١ | ٠,٢٥ | ٠,٠١ |
| ديلدرين | ١ | ٠,٢٥ | ٠,٠٠٥ |
| ٢,٤,٥ - ت | ٢ | لم تتبع | لم تتبع |
| كلوردان | ٣ | ٠,٢٥ | ٠,٠٤ |
| توكسافين | ٥ | ٢,٥ | ٠,٠١ |
| ٢,٤ - د | ٢٠ | لم تتبع | لم تتبع |
| ددت | ٥٠ | ٠,٥ | ٠,٠٠٢ |
| لندين | ٥٠ | ٠,٥ | ٠,٠٢ |
| ميثوكسي كلور | ١٠٠٠ | ٢٠ | ٠,٠٠٥ |
| مجموعة السموم الفسفورية والكارباماتية العضوية | ١٠٠٠ | لم تتبع | لم تتبع |

ومن الثابت وجود اتزان ديناميكي بين كمية المخلفات الموجودة بالغلاف الجوي والموجودة بالمسطحات المائية أسفلها وتحركها وإتزانها بين هذين الوسطين يتوقف في المقام الأول على مستوى تركيزاتها النسبية فمن المتوقع حدوث تحرك من الهواء الجوي للماء وليس العكس ويشجع ذلك هبوب الرياح والدوامات الهوائية القريبة من السطح المائي للغلاف الجوي .

ويرتفع تركيزها في الماء عند حدوث أمطار لتكاثف أبخرة الماء على الغبار الجوي العالق ( والذي تبلغ تركيزها ٠,٣ جزء في المليون ) ثم تسقط الماء . وبوصول المتبقيات للماء تحدث عدة خطوات غاية في التعقيد حيث يصبح قابلا للتوزيع خلال مكوناته ويتأثر بالعوامل والعمليات المؤدية لتحرك وانتقال وتوزيع الماء مع مراعاة معدل زيادتها والتي تختلف من مركب لآخر ومن نوع مياه لآخر .

**٢-مصادر تلوث المياه بالجسيمات العالقة :**

تتلوث المياه في المسطحات المائية بكثير من الجسيمات (Particulate) والمواد العالقة (Suspended Substances) كالصخور والتربة خاصة أثناء الفيضانات وما تحملها من غرين ( طمى ) وترسبها التدريجي مما يقلل عمقها مع مرور الوقت ويؤدي وجود مثل هذه الجسيمات العالقة إلى حجب الإضاءة اللازم وصولها للهائمات ( العوالق ) الحيوانية والنباتية التي تعيش بهذه المياه فيصبح المسطح المائي غني بالمواد العضوية إلا أنها تفقد نسبة كبيرة من الأكسيجين الذائب والمستهلك في النمو مما يؤدي لتحلل نسبة لا بأس بها من هذه الكائنات الحية الحيوانية والنباتية فتلوث المياه وتؤثر على الحياة البيولوجية بها .

هذا بالإضافة إلى ما يلقى بفعل الأنشطة البشرية من نفايات وصرف صحي تؤدي إلى هلاك الأسماك والقشريات والسلاحف كما أنها قد تعيق ( الطمي المثار) عملية التنفس للأسماك .

**ويقاس مدي تلوث المياه بالجسيمات من خلال :**

- ترشيح عينة حجمها لتر خلال ورق ترشيح واتمان (70 mm – GF/C) في قمع هادنكي ثم تغسل العينة بعد الترشيح عدة مرات بالماء المقطر ثم يجفف ورق الترشيح على درجة ١٠٥° م وتوزن (W) ثم توضع بحفنة سبق وزنها وتحرق على درجة ٥٠٠° م/نصف ساعة ويحسب وزن الجسيمات من المعادلة التالية :

**وزن الجسيمات العالقة(مللج/لتر)=**
**وزن الجفنة بعد الحرق(جم) وزنها قبل الحرق بالحجم/حجم العينة×١٠٠**

**نسبة تركيز المادة العضوية العالقة=**
**١-وزن المواد العالقة/وزن الترسبات العالقة×١٠٠**

**تركيز المعادن الذائبة بالماء (مللج/لتر)=**
**وزن عينة الماء-وزنها بعد الجفاف**

**وزن المترسبات العالقة (مللج/لتر) =**
**وزن ورق الترشيح والمترسب (W)-وزن ورقة الترشيح/حجم العينة×١٠٠**

**٣-مصادر تلوث حيوية :**

حيث يحدث تلوث حيوي (بيولوجي) للمسطحات المائية بل وأيضا المياه الجوفية ويزداد تأثير ذلك في المناطق ذات التجمعات السكانية ومما ينجم عن ذلك من أنشطة بشرية متنوعة وكثيرة .

وقد يلازم عملية التلوث البيولوجي عملية تلوث كيميائي مما يعطي الفرصة لتحلل هذه الكيماويات أول بأول ثم تمتص نواتج تحللها بالتربة أو النبات أو الكائنات الحية الدقيقة المتواجدة بهذه المياه حيث يكون مصدر التلوث البيولوجي هنا هو مياه المجاري والصرف الصحي خاصة البيارات

المستخدمة في القرى والتي تصرف مياه المجاري والصرف فيها بحفر ليست عميقة ( ٢-٤ متر) وتتداخل صرفها الصحي مع مياه الآبار الجوفية أو تتداخل مع رشح مدافن النفايات أو صرف مصانع كيماويات خاصة إذا ما كان بئر المياه غير عميق ( سطحي) .

وتعد درجة ذوبان جزئيات الملوث في الماء صفة داخلية ( Intrinsic Character) لها أهميتها في تقدير انتقال جزئيات الملوث السام في البيئة المائية فجزئيات الملوث السام التي تتراوح درجة ذوبانها من :

- جزئيات ذات درجة ذوبان عالية ( High solubility ) مثل الايثيليـن ٣٧ ألف جزء في المليون و الكريزولات أورثو وميتا وبارا : ١٣٠٠ ، ٢٧٠٠ ، ١٧٦٠ على الترتيب والبنزين ١٧٩٠ والميثيلين كلوريد ١٣,٠٠٠ والإيثيل كلوريد ٥٧٤٠ والنيتروبنزين ٢٠٠٠ جزء في المليون.
- جزيئات ذات درجة ذوبان متوسطة ( Moderately solubility ) مثل داى كلورو بنزين ١٤٥ وبارا - داى كلوروبنزين ٧٩ والزيلين ١٣٠ .
- جزيئات قليلة الذوبان مثل داى وتراى وتترا وهكسا كلوروبفنيل ( ٠,٦٣٧ ، ٠,٢٤٨ ، ٠,٠٢٤، ٠,٠١٠٣ ) جزء في المليون والبولي كلوربيفينيل (أروكلور) ٠,٠٥٦ جزء في المليون ويلاحظ احتواء القسم الأخير على ذرة أو أكثر من الكلور بالجزيء فكلما زاد عدد ذرات الكلور بالجزيء يقل معها ذوبانيته في الماء ، فتبلغ فترة نصف الحياة للبارا كريزول ٥٨٠٠ وللميركس ٣٩٠٠ ساعة بينما تبلغ للميثيل باراثيون ٢٠٠ والبتروثيوفين ٣٤ ساعة والكاربازول ١٠ ساعة والبنزين أنثراسين ٠,٥٨ ساعة والداى بنزو كاربازول ٠,٣٥ ساعة .

وبالرغم من أن الذوبان في الماء إحدى الصفات البسيطة لكنها لها أهميتها في تتبع بعض معايير الانتقال في البيئة المائية فذوبانية بعض الكيماويات في الماء يمكن وأن تخدم كدليل لمعامل التجزيئي (Partition Co-efficient ) والادمصاص (Adsorption ) والتركم الحيوي ( Bio accumulation ) .

وعمليات التحول والملائمة للبيئة المائية تتضمن التجزيئي للكائنات الحية والادمصاص على حبيبات التربة / الترسبات والتطاير من الماء (Volatilization) فينخفض تركيز الملوثات في الماء بينما عمليات التشرب (Leaching) واللا إدمصاص (Desorption) والسريان (Runoff : Dripping) والترسب من الهواء (Precipitation) تؤدي لزيادة تركيزها في الماء ، حيث يمكن تمثيل التطاير لمركب سام من نظام مائي بالمعادلة التالية:

**الضغط الجزيئي في الهواء(Pi) =**
**تركيزها في الماء (Ci) × الضغط الجوي (Pss) / الذوبانية (Cis)**
**L/t . Kil – e**

**حيث Ci : ثابت = $Ci_o$**
L : عمق الماء

كذلك فترة نصف العمر للتطاير أمكن قياسها فكانت :

- ٧٣,٩ ساعة لمركب الددت
- ١٠٣ ساعة لمركب الاروكلور
- ٧,٣٣ ساعة للزئبق
- ٧,٥٢ ساعة للبيفنيل
- ٥,٦١ ساعة للزيلين
- ٥,١٨ ساعة للتولوين
- ٤,٨١ ساعة للبنزين
- ٥-٥.٥ ساعة للأوكتان العادي .

مما سبق يتضح أن عمليات التحول المناسبة للبيئة المائية هي :

- عملية التحليل المائي (Hydrolysis) : حيث يعتمد معدل التحليل المائي علي أس تركيز أيون الهيدروجين (pH) ودرجة الحرارة والتركيب البنائي للجزيء والاستبدالات عليه .
- والأكسدة (Oxidation) .
- والانهيار الميكروبي (Microbial Degradation)

▪ والتحليل الضوئي (Photolysis) : أما عمليات التحلل الضوئي فتعتمد على وجود مواد مستشعرة (Sensitizers ) بالبيئة ويتم قياس فترة نصف العمر للتحليل الضوئي كما يلي :

$t_{0.5}$ = ٠,٦٩٣ ÷ الكمية الناتجة (φ) × ثابت يعتمد على كمية الضوء (Ka)

حيث يعتمد الثابت Ka على كمية الضوء والطول الموجي والذي يختلف من فصل لأخر والوقت من اليوم وعمق الماء وسمك طبقة والأوزون.

وفيما يلي فترة نصف الحياة لعملية التحليل المائي لبعض جزيئات السموم والملوثات البيئية :

| | | |
|---|---|---|
| $C_2H_2O\text{-}CO\text{-}N\ (CH_3\ (C_2H_5)$ <br> ٤٤٠٠٠ سنة | $CH_3\ \text{–}CONH$ <br> ٣٩٥٠ سنة | $CCL_4$ <br> ٣٥٠٠ سنة |
| $CH_3\ \text{–}CO\text{-}\ OC_2H_2$ <br> ٢ سنة | داى ايثيل كلوريد <br> ٣٨ يوم | $(CH_3)_2\ P(O)F$ <br> ٢-٩ دقيقة |
| $C_6H_5\text{-}COCI$ <br> ١٦ ثانية | | |

ويؤثر وجود المواد الدوبالية والعضوية على معدلات التحلل الضوئي حيث فترة نصف الحياة والتفاعلات الميكروبية لها أهميتها في تحديد الانهيار الميكروبي .

# البـــــاب الرابع عشر

# تلوث المياه بالعناصر



ويؤدى زيادة نسبة النترات بمياه المسطحات المائية لأعلى من ٠,٣ جزء في المليون لحالة تشبع غذائي بالطحالب والنباتات المائية مما يؤدى بدوره لاختلال في مستوى الأكسيجين الذائب نتيجة لزيادة كثافة الطحالب.

ويحدث في بعض الحالات أن تكون سرعة امتصاص النباتات للنترات أكبر من معدل سرعتها في تحويلها لمركبات حيوية مختلفة مما يؤدى بدوره لوجود نسبة فائضة عالية منها بالأنسجة النباتية ، جدول رقم (١٣-١) .

جدول رقم(١٣-١): مستوى النترات والنتريت ببعض الخضراوات الشائعة

| اسم النبات | مستوى النترات (مللج/كج) | مستوى النتريت (مللج/كج) |
|---|---|---|
| الفجل | ٢٦٠٠ | ٣,٧ |
| البنجر | ٢١٣٤ | ٣,٣ |
| الخس | ١٣٦١ | ٨,٧ |
| الكرفس | ١٣٢١ | ٠,٧ |
| السبانخ | ٤٤٢ | ٣,٢ |
| الكرنب | ٣٣٠ | ٣,٣ |
| الجزر | ١٨٣ | ١,٥ |
| الخيار | ١٥٦ | ٨,٠ |
| الفاصوليا | ١٥٣ | ٥,٣ |

ويقاس مستوى النيترات في المياه الملوثة بها من خلال :

أ - اختزال النيترات إلى نشادر بسبيكة (Devardas alley) ثم يحسب تركيز النشادر و المساوي لتركيز النترات الملوثة للماء :

$$3NO_3 + 8AL + 8\text{-}0H^- + 2H_2O \longrightarrow 8\ AL_2\ O_3 + 3\ NH_3.$$

ب – يقاس عن طريق قياس شدة الادمصاص لعينة ماء على طول موجي ٢١٠ و ٢٧٥ نانوميتر بعد إزالة المواد والجسيمات العالقة بالطرد المركزي .

ج – يؤخذ من الطبقة الرقيقة ٢٠ ملل ( بعد طرده مركزيا) ويضاف إليها ١ملل ساليسيلاب صوديوم ٠,٥% ثم تسخن ١٠٥ْم حتى يتبخر الماء ثم يضاف إليها ٢ ملل حمض كبريتيك وتترك ١٥ دقيقة ٥ملل ماء مقطر غير مؤين ثم ١٥ ملل طرطرات صوديوم وبوتاسيوم هيدروكسيلية (بإذابة ٦٠جم طرطرات صوديوم وبوتاسيوم مع ٤٠٠ جم هيدوكسيد صوديوم / لتر ماء مقطر) ثم تقاس شدة الامتصاص اللون الناتج على طول موجي ٤٢٠ نانوميتر مقابل البلانك(ماء مقطر غير مؤين) وتترجم القراءات لتركيزات بمنحنى قياسي لنترات الصوديوم (٢,٧٤جم/٢٠ملل كلوريد زئبقيك مشبع في ٥٠٠ ملل ماء مقطر غير مؤين وهو ما يعطى ٢ مللج / لتر (٢جزء في المليون) ويتم القياس خلال ساعتين .

## ٢ – تلوث المياه بأيون النتريت :ثاني أكسيد النتروجين :
**(Water Nitrite Ione Pollution )**

يتكون أيون النتريت في الماء نتيجة عملية أكسد للمواد العضوية النتروجينية الملوثة حديثا للماء حيث يتكون من الأمونيا الذائبة في وجود الأكسيجين الذائب مع البكتيريا الهوائية أو تتكون بتأثير البكتيريا المثبتة للنتروجين (Nitrite Forming Bacteria) من النترات الملوثة للماء تحت ظروف لا هوائية .

ويجب ألا يزيد مستوى تركيز النتريت بمياه الشرب عن الحد الأقصى المسموح به (Maximum Allowable Concentration : MACw) في الماء المستخدم في الأغراض المنزلية (Sanitary Domestic Uses) وهو ١٠٠ميكروجرام / لتر (٠,١جزء في المليون) .

ويتم قياس مستواها بعينة المياه بأخذ ٣٠ملل من عينة الماء وتطـــرد مركزيا / ١٥ دقيقة مرتين أحدهما تمثل العينة والأخــرى بلانــك (Blank) ويضاف لكلاهما ٥ملل حمض كبريتيك ٠,١ع ثم ٢ ملل حمض ســلفانيليك ( ١ جم في ٤ ملل ماء مقطر غير مؤين + ٦٠ ملل حمض خليك ثلجــي مخفف +٢٠ ملل حمض خليك ثلجي في ١٠٠ ملل ماء مقطر ثم يـــرج لعشرة دقائق) في حين يضاف للبلانك ٥ ملل حمض خليك مخفف وللعينــة ٥ ملل من محلول الأمين (٢٤ ملل حمــض خليــك ثلجــي + ٠,٤ جــم سلفونيك + ١- أمينونافثال ثم ٢٤٠ ملل ماء غير مقطر غير مؤين ويدفــئ ويرج جيدا ويكمل الحجم حتى ٣٠٠ ملل بالماء المقطر) فيحدث التفــاعل التالي:

$$NO\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}NH2 \xrightarrow{NO_2} [NO\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}N^+{=}N^-] \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5\text{-}NR_2 \xrightarrow{\text{وسط حمض خفيف}} NO_3-S\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}NR_2$$

أمين ثلاثي

آزوبنزين( وردى)

يكمل الحجم إلى ٥٠٠ ملل بالماء المقطر الغـــير مؤيــن وتــترك نصف ساعة ثم يقاس اللون على طول موجي ٥٢٥ نانوميتر حيث تــترجم لتركيز من منحنى قياسي تم عمله بإذابة ٢,٤٦٥ جــم نــتريت صوديــوم (NaNO₂) /٥٠٠ ملل ماء مقطر فيتكون محلول تركيزه ١٠٠ ميكروجــرام / ملل حيث (k) = ٨,٤٤١ .

**فتكون كمية النتريت مللج/لتر (جزء بالمليون)=k x O.D (٨,٤٤١) / حجم العينة .**

وتتم القراءة خلال ٣ساعات وإذا تعذر ذلك يضاف للعينة ١ ملل كلوريد زئبقيك مشبع / لتر وتحفظ بذلك حتى ١٥ يوم.

٣ – تلوث المياه بالنشادر Water Ammonium Pollution ($NH_3$) :

حيث يتم تلوث المياه بها لملامستها لهواء ملوث بـها أو لقربـها مـن مداخن مصانع الأسمدة النتروجينية أو مسارات صرفها أو لحدوث تحلل لا هوائي لليوريا أو لبقايا البروتينات الحية .

ويقاس مستوى تلوث المياه بها بتحميض العينة بواسـطة كربونـات الصوديوم أو منظم الفوسفات ثم يؤخذ ١٠٠ ملل ويضاف إليها ٣٥٠ملـل ماء مقطر غير مؤين بدورق معياري ثم يضاف ١٥ جم أكسيد ماغنسيوم ليكون الوسط قاعدي وتحفظ محتويات الدورق حتى يتم جمـع ٢٠٠ ملل ثم تؤخذ وتكمـل إلى ٢٥٠ملل بالماء المقطر الغير مؤين يضاف إليـها ٢ ملل كاشف نسلر(يوديد بوتاسيوم زئبقي ($K_2HgI_4$) وهيدروكسيد صوديـوم أو بوتاسيوم ثم تترك ١٠ دقائق لإكمال التفاعل).

$$K_2HgI_4 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2 - Hg_2I_3 + 4KI + NH_4I$$

ويقاس اللون على طول موجي ٤١٠ نانوميتر:

∴ كمية النشادر مللج/لتر =
(O.D x ١١٠ x٢٨٠) / حجم الماء (١٠٠) x حجم الجزء المستخدم

٤ – تلوث المياه بثاني أكسيد الكربون Water Carbon Dioxide($CO_2$) :Pollution

يكون التأثير سيئ على الكائنات الحية المائية عنـد زيـادة مسـتوى تركيز ثاني أكسيد الكربون في المياه فزيادة تركيزه تؤدى لهلاكـها كذلـك الأسماك والقشريات ولهذا يجب ألا يزيد مستوى تركيزه عن ١٠ مللـج / لتر في الطبقة السطحية حيث تحتوى الطبقة التحت سطحية على تركـيزات أعلى .

كذلك يؤدى بالمياه إلي تآكل المنشآت المعدنية في جزئـها الغـاطس تحت سطح الماء (الفن–أدوات الصيد الغاطسة–المنشآت المعدنية العائمـة)

كما تحتوى مياه الآبـــار الاعتياديـــة علـــى ٢-٥٠ جـــزء فـــي المليـــون (مللج/لتر)في حين زيادة تركيزه عن ذلك يؤدى لتآكل الوحدات المعدنيـــــة والأنابيب .

ويتم قياس مستوى تركيز ثاني أكسيد الكربون في المياه مـــن خـــلال أخذ ١٠٠ملل من عينة المياه دون رج حتى لا تنتشر فقاقيع الغـــاز منـــها للهواء الخارجي ثم يضاف إليها نقطتين من الفينول فيثالين (٥جم / لتر فـي الإيثانول) وتتم المعـــايرة بمحلـــول هيدروكســيد الصوديـــوم ٠,٢٧٧ ع للوصول للون الوردى (pH = ٨٠٣) :

∴ تركيز الذائب (ملل/لتر) = حجم التنقيط x ١٠

ويجب الأخذ في الاعتبار أن حموضة المياه ترجع لزيادة نسبته فيـــها وتحوله لحمض كربونيك أو لوجود أحماض عضوية أخرى مثـل كـبرتيد الهيدروجين أو أحماض معدنية مثل حمض الهيدروليك أو الكبريتيك . أمـا زيادة الكربونات والبيكربونات والهيدروكسيدات فتسبب قاعدية المياه والتي تعد مؤشر لتلوثه بالمخلفات البيولوجية والكيميائية .

وتقاس الحموضة الكلية بأخذ ٢٠٠ ملل من العينة بدورق ثم يضـــاف إليها نقطتين ميثيل أورانج وتعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ٠,١ مول / لتر حتى ظهور اللون الأصفر الباهت(pH = ٤,٣) وتكون :

**الحموضة الكلية للماء (ملليمول/لتر) =**
**حجم هيدروكسيد الصوديوم x عx ١٠٠٠/حجم العينة.**

ولقياس القاعدية الكلية للماء فيأخذ ٢٠٠ ملـل مـــن العينـــة بـــدورق مخروطي ويضاف إليها نقطتين من الفينــــول فيثـــالين ويعـــاير بحمـــض كبريتيك ٠,١مول / لتر فيتحول الوردي لعديم اللون ( pH = ٨٠٣) :

**وتكون قاعدية الماء ( ملليمول / لتر) =**

**حجم الحمض x ع x ١٠٠ /حجم العينة.**

ثم تضاف نقطتين مثيل اورانج وتعاير للوصول للون الأخضر لقياس:

**وتكون القاعدية الكلية (ملليمول/لتر) =**

**حجم الحمض x ع x ١٠٠٠ /حجم العينة.**

**٥-تلوث المياه بكبريتيد الهيدروجين (Water Dihydrogen Sulfide($H_2S$)Pollution ) :**

تعد المياه ملوثة بكبريتيد الهيدروجين وهنا تنبعث منها رائحة البيض الفاسد وذلك نتيجة :

- إحتوائها على الكبريت .
- أو نتيجة تحلل بعض المواد العضوية
- أو لكونها ملامسة لطبقات من الصخور الأرضية المحتوية على الكبريت .
- أو لسقوط الأمطار الحامضية على السطح المائي
- أو لتلوث الهواء الملامس للسطح المائي بأكاسيد كبريتية .

ولدخول الكبريت في تركيب العديد من البروتينيات والأحماض الأمينية (الميسونين-السستين-السسيئين) وبعض الفيتامينات والإنزيمات في صورة مجاميع سلفهيدريل (SH) لذا يتناسب معدل إخراجه من الجسم مع كمية البروتين وعمليات الهدم المختلفة له.

وزيادة مستواه في الجسم (حيث يحتوى الجسم على ١٤٠ جم كبريت عضوي أو في صورة كبريتات ) نتيجة شرب مياه ملوثة به أو غذاء ملوث أو غذاء يحتوى على مصدر كبريت عالي كالثوم والفجل والبصل واللفت فيمتص بالأمعاء وينتقل بالدم بالوريد البابى إلى الكلى ويكون حصوات بها تحتوى على السسيئين (Cystinurea ) أو يخرج من الجسم بارتباطه مع مركبات سامة أخرى في صورة أخرى في صورة اقتران بالكبريتات كما في تفاعلات التمثيل من النوع (Metabolism Phase II ) .

## ٦ – تلــــوث الميــــاه بالسيانيـــــد Water Cyanide (C=N) Pollution :

يوجد بمستوى عالي بالمياه الملامسة لصخور حاملة كبريتية كما يحـدث تلوث المياه به من هواء المناطق الساحلية كملوث ثـــانوي حيـث الموانـــيء البحرية والتي يتم فيها تبخير السفن بعد إفراغ حمولتها وانتشار مناطق الحجـر الصحي والصوامع والثلاجات المنتشـــرة فيـــها ومنـــاطق تجميـــع زراعـــة الحمضيات لاستخدامه بصفة رئيسية في تبخيرها كذلك حول مناطق استخراج الذهب والفضة والمناطق الصناعية ( مصانع طلاء المعادن و الاسـتوديوهات ) كملوثات للهواء وفي نفس الوقت للمياه لصرف مياهها .

يؤدى تلوث المياه بالسيانيد إلى الموت السريع حيث ينصب عملها علـــى عمليات الأكسدة الحيوية بخلايا الجسم فتحدث عمليات خلـــل فســيولوجية سريعة تكون نتيجتها نقص كمية الأكسجين بالجسم كما أنها تثبــط إنزيـــم السيتوكروم أكسيديز (Cytochrome Oxidase) .

وعند التسمم يحقن الفرد ببنزوات الأميل أو نترات الصودا أو تكســـر أنبوب نترات الأميل وتسكب على منديل يوضع أمام الأنف مع الحقـــن الوريدي ببنزوات الصودا .

## ٧ – تلوث المياه بالكبريتات Water Sulphates ($SO_4$)Pollution :

يؤدى تلوث المياه بصرف مخلفات مصـــانع حمــض الكـــبريتيك أو البطاريات إلى تلوث مياها بالكبريتات وهنا يجب ألا يزيد مســـتواها فـــي المياه عن ٢٥٠ مللج / لتر (٢٥٠جزء في المليون ).

ويقاس مستوى التلوث بالكبريتات في عينة مياه بأخذ ١٠٠ملل منــــها ثم يضاف إليها ١ملل حمض هيدروكلوريك وتسخن للغليان ثم يضاف إليـها نقطتين من كلوريد الباريوم ( ١٠ جم كلوريد باريوم مذابة ٩٠ ملـــل مـــاء مقطر غير مؤين ) حتى يتوقف تكوين الراسب :

$$SO_4^{=} + Ba\,CL_2 \longrightarrow Ba\,SO_4 + 2Cl^{-}$$

وتقاس عكارة العينة (Turbitidy) على طول موجي ٤٥٠ نـــانوميتر أو يرشح المحلول بعد تبريده ثم تنقل ورقة الترشيح لجفنه وتوزن بدقة ثـــم توضع بفرن على درجة ٨٠٠ْم/٣٠ ساعة ثم تبرد وتوزن ويحســـب وزن الكبريتات كما يلي :

وزن الكبريتات(مللج/لتر) =
وزن كبريتات الباريوم x ۱۰۰۰/ حجم العينة.

حيث أن كل ۱ مللج كبريتات باريوم تحتوى على ۰,٤١١٥ مللج كبريتات.

**٨ -تلوث المياه بالمنظفات الصناعية (الفوسفات)Water Detergent : Pollution**

تعد المنظفات الصناعية الملوثة للمسطحات المائية أو التي توجد في مياه المجارى الملوثة للمياه أو التي توجد في مياه صرف المصانع المستخدمة لمركبات فوسفاتية غير عضوية إحدى مصادر الفوسفات المكثف مثل حمض الفوسفوريك الميثيليني (Mehtylene Phosphate ) وحمض الداى فوسفوريك هيدروكسى ايثيلين (Hydroxyl Ethylene Phosphate) والفوسفات الموجودة إما :

- فوسفات عضوية .
- فوسفات غير عضوية: وهي إما: *أورثوفوسفات ( $H_3PO_4$ )

*فوسفات مكثفة:ميتا فوسفات ( $HPO_3$ )
وبيرو فوسفات.

وتستفيد الكائنات الحية الموجودة في المياه الملوثة بها من خلال عمليات البناء الحيوي بأجسامها ولكن زيادتها عن حد معين يؤثر عليها تأثير سيئ وهنا تظهر ظاهرة التسارع البيولوجي (Eutrophicated) للنباتات المائية النامية بالمسطحات المائية الغير عميقة حيث يزداد نمو وكثافة هذه النباتات وتغطى علي الكائنات الحيوية الأخرى لاستنفاذها الأكسيجين المذاب اللازم لتنفسها .

ويقاس مدى تلوث المياه بالفوسفات في صورة أورثو فوسفات بأخذ ۱۰ ملل من المياه الملوثة بدورق ثم يضاف إليها ۳۰ملل ماء مقطر غير مؤين ثم يضاف إليها ٨ ملل من المخلوط الثاني ۱۰۰ ملل حمض كبريتيك

٥ عياري ( ١٤٠ملل حمض كبريتيك مركز ويكمل الحجم لـــتر بالمـــاء المقطر الغير مؤين) ثم يضـــاف ٥ ملل موليبـــــــدات أمونيـــــوم ٤% ( ٢ جم موليبدات مهيدرتة $(NH_4)_6\ Mo_7O_4H_2O$ وتذاب في ٥٠ ملـــل ماء مقطر وتحضر طازجة ) ثم يضاف ٦٠ ملـــل حمـــض اســكوربيك ( ٢٠٦ جــم فـــي ١٠٠ملــل مـــاء + ١٠ ملـــل طرطـــرات بوتاســـــيوم +٢,٨جم $K_8BOCu.H_2O$ في لتر ماء ) ويكمل الحجم بالماء حتـــى ٥٠ ملـــل وتترك ٢٠دقيقة ثم يقاس شدة اللون على طول موجي ٨٨٠ نانوميتر.

$$2\ (Mo_6O4)_{-6} + H^+ \quad HbO4^= \xrightarrow{3NH_4} (NH_4)_{-3}\ (PO4.12MO_3)$$

معقد فوسفو موليبداث الأمونيوم
(أصفر اللون)

↓ إختزال بواسطة حمض الأسكوربيك (وسط حامضي )

أزرق الموليبدنيم

∴ تركيز الأورثوفوسفات (مللج/لتر) =
الكثافة الضوئية X ٣٥,٨٨(k) / حجم العينة

وتترجم القراءات من خلال عمل منحنى قياســـي بإذابـــة ٤,٣٩ داى هيدروجين بوتاسيوم فوسفات ويكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر فتحصـــل على محلول فنحصل على :

محلول تركيز الفوسفات فيه=
٤٣٩ X ٣٠,٩٠ / ١٣٦,٠٩ = ١٠٠٠مللج / لتر.
وتحضر منه تركيزات متدرجة تقاس على الطول الموجي ٨٨٠ نانوميتر.

ويستدل على تلوث المياه بالمنظفات (Detergents) السالبة التـــأين والتـــي غالبا ما تحتوى على أيونات صوديـــوم فـــهي أكـــثر الملوثـــات شـــيوعا بالمسطحات المائية( صابون-سلفونات البنزين القلوية : Alkyl Benzene )

(Sulfonate ، سلفونات الأوليفين Olefein Sulfonate) وتتميز بكثرة رغوتـــها ولها آثار خطرة على الكائنات الحية النباتيـــة والحيوانيـــة وتقـاوم عمـا البكتيريا فوصول تركيزها إلى ١٠جزء في المليون كافي لقتـــل الأســـمال والقشريات .

ويتم الكشف عنها بتكوين معقدات مع الكلورفــورم وأزرق الميثيليــن عند أس تركيز أيون هيدروجين (pH)= ١٠ حيث يؤخذ ١٠٠ملل من عينة الماء وتوضع بقمع فصل ثم يضاف إليها ٢ملل فوق أكســيد الــهيدروجين $(H_2O_2)$ ١٠% ثم ١٠ ملل فوسفات قلوي (١٠جم صوديوم داى هيدروجيــن فوسفات في ٧٠٠ملل ماء مقطر ثم يضبط رقم الحموضـــة ( pH ) = ١٠ باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ) ثم يكمل إلى لتر ويرج جيدا ثم يـــترك ليبرد خمس دقائق ثم يضاف ٥ ملل أزرق الميثيلين المتعادل ثـــم ٥ ملـــل كلوروفوم ويرج القمع جيدا ويترك لانفصـــال الســطح ثـــم تنقــل طبقـــة الكلوروفوم لقمع فصل يحتوى على ١١٠ ملل ماء مقطـــر، ٥ملـــل أزرق الميثيلين ويرج دقيقة (رجتين/ثانية) ثم ترشح طبقة الكلوروفوم بــــالقطن و تقاس الكثافة الضوئية عند طول موجــــي ٦٥٠ نـــانوميتر و الكلوروفـــوم كبلانك.

∴ تركيز المنظف مللج/لتر =

شدة الامتصاص x ١٧٠,٩٥ / حجم العينة .

# الباب الثالث عشر

# تلوث الميـــــاه بالكيمـــاويات

## تلوث المياه بالعناصر الثقيلة ( Water Heavy metals pollution ) :

تقسم العناصر المعدنية (Heavy Metals) إلي :

- عناصر معدنية كبرى ( Macro : Major Elements ) وتمثل ٣٥% من وزن الجسم مثل الكالسيوم ( ١,٢ - ٢% ) والفوسفور ( ٠,٠٧ والصوديوم والبوتاسيوم والكلور والكبريت و الماغنسيوم .
- وعناصر معدنية صغرى ضرورية للجسم (Micro : Essential elements وقد تسمى بالعناصر الدقيقة كالحديد والزنك والنحاس والمنجنيز والكوبلت واليود والموليبيدنيم .
- أو العناصر المحتمل أنها ضرورية للجسم (Possibly Essential Elements) كالرصاص والكادميوم والزرنيخ والسيلينوم والفلور والفانديوم والكروم والقصدير والنيكل والسيليكون والبرورون والباريوم.
- كما توجد عناصر غير ضرورية للجسم ملوثة (Non Essential Elements: Contaminant) مثل الألومنيوم والأنتيمول والبزموت والجرمانيوم والذهب والفضة والروبيديم وجدول التالي رقم (١٤-١) الأمراض وأعراضها التي تصيب الإنسان نتيجة تلوث مياه الشرب .

### ١ -تلوث المياه بالرصاص ( Water Lead Pollution ) :

تتلوث المياه بعنصر الرصاص نتيجة ملامسة الهواء الملوث به للمسطحات المائية أو الهواء الملوث بعادم السيارات أو مداخن مصانع الكبريت والطلاء والورق والقصدير والصفيح كما يمكن وأن تتلوث المياه نتيجة طلاء الخزانات وأنابيب المياه والجدران الداخلية أو يستخدم في اللحام والذي يتحول لكربونات رصاص لا تنحل في الماء فيعيق تسرب الرصاص من جديد للماء وتزداد نسبة الرصاص في الليل والصباح الباكر لركوده المياه به . أو قد يكون مصدر التلوث هو سحب ملوثة به وممطرة وقد يكون مصدر التلوث هو صرف مياه مخلفات المصانع بالأنهار والبحار القريبة من هذه المصانع .

وتبلغ نسبة الرصاص بالمياه ١-١٠ ميكروجرام / لتر ( ١-٠١٠ جزء في البليون : ppb ) . ولوحظت زيادة في تركيز الرصاص بشكل عالي مخيف في الآونة الأخيرة في مياه المحيطات فتضاعفت خمس مرات خاصة في شمال المحيط الأطلنطي وكذلك بلغ عدة أجزاء في المليون على المياه الإقليمية لشواطئ لبنان ( أي على بعد يبلغ ٢٢٠ متر من الشاطئ ) في حين بلغت مستوى هائل ومخيف للغاية ( ١٥٠ - ٤٨٠ جزء في المليون ) بأنسجة الكائنات البحرية في خليج تسالونيك خاصة بالقرب من معمل إنتاج مركب تترا إيثيل الرصاص .

وتتراكم جزئيات الرصاص بأنسجة الكائنات الحية كالطحالب والقشريات ومن كلاهما ينتقل عبر السلاسل الغذائية الحيوانية ويصل في النهاية للإنسان .

وارتفاع نسبة الرصاص عن ٠,١ مللج / لتر ( ٠,١ جزء في المليون ) بمياه الشرب يؤدي لظهور أعراض التسمم بالرصاص في صورة خطوط زرقاء مسودة باللثة وتكسير كرات الدم الحمراء وإمساك وانخفاض نسبة الهيموجلوبين مع ألم بالصرة أو تحتها وبزيادة شدة الأعراض تؤدي لإضطرابات عصبية تصل للشلل الطرفي والصرع والتشنجات ثم غيبوبة (Comma) . كما أنه يعوق إفراز حمض اليوريك مما يؤدي لظهور أعراض مرض النقرس .

وتحتوي المياه السطحية على مستوى من الرصاص يبلغ ١٠ ميكروجرام / لتر ١٠ جزء في البليون : ٠,٠١٠ جزء في المليون / لتر ) ويجب عدم استخدام مياه الشرب التي تصل فيها تركيز الرصاص إلى ٥٠ ميكروجرام / لتر ( ٠,٠٥٠ جزء في المليون ) حيث يترسب في الأنسجة العظمية والكبد والكليتين في صورة ثالث فوسفات الرصاص يتراكم بالعظام مع فترات التعرض الطويلة ويحل محل الكالسيوم كما يتراكم بأنسجة المخ فيتلفها مما يؤدي للصرع بوصول تركيزه إلى ١٠٠ ميكرجرام / لتر ( ٠,١ جزء في المليون ) يصبح الماء السام . ولذا يجب عند استخدام مياه الصنبور العادي بالمنزل ترك المياه تتدفق بدون استخدام لعدة ثواني دون استخدامها حيث

يتسنى التخلص من نسبة عالية من الرصاص بها . ويوجد الرصاص بكميات ضئيلة بالجسم حيث يدخل عن طريق الفم عند الشرب المياه الملوثة به حيث تفرز نسبة منه بالبراز وأخرى بالبول عن طريق الكليتين ونسبة ثالثة تمتص وتصل حتى ٢٠% وتتحرك للكبد الذي بدورة يحركها مع العصارة الصفراء للأمعاء ( في حين يدخل الرصاص مع الهواء الملوث المستنشق خلال الشعب الهوائية للدم و لا يمر عن طريق الكبد ) ، ونظرا لتشابه عمليتي تمثيل الرصاص والكالسيوم في الجسم فان العوامل المحفزة لتخزين الكالسيوم بالجسم تكون هي نفسها العوامل المحفزة لتخزين الرصاص .

ويؤدي التسمم المزمن بعنصر الرصاص الى تبلد فكري وتخلف عقلي وعدم المقدرة على التركيز مع ضعف في الذاكرة وصمم وفقدان النطق أو العمى ثم الشلل لليد اليمنى ثم اليسرى وأخيرا شلل المخ وفشل كلوي .

أما بالنسبة للأطفال فزيادة نسبة الرصاص بأجسامهم تؤدي لانخفاض مستوى الذكاء بوضوح ( وذلك لزيادة نشاطهم مع قلة محتوى أجسامهم النسبي من الدم ) .

ويلاحظ أن وجود الرصاص بدم الأم الحامل ( ٨ ميكروجرام / ١٠٠ ملل دم ) يؤدي لولادة أطفال يحتوي دمهم على نسبة كبيرة من الرصاص وقد تصل الى ٢٥ ميكروجرام / ١٠٠ دم كما يؤدي الرصاص بدم الأم الى ولادة أطفال ذات أوزان أقل من المتوسط بحوالي ٢٠٠ جم وضعاف الاستجابة المؤثرات البصرية والسمعية لحدوث إعاقة في نمو خلايا المخ .

ويتم قياس مستوى تلوث المياه بالرصاص وتكون الفكرة هي تقديره بعد ترسيبة :

أ- يرسب بحمض الكبريتيك أو الهيدروكلوريك في صورة كبريتات رصاص آو كلوريد رصاص .

ب- يرسب بطرق كهربية كتفاعلات التحليل الكهربي حيث يتم ترسيبه علي القطب الموجب في صورة ثاني أكسيد الرصاص ثم يوزن القطب قبل وبعد الترسيب .

ج-يؤخذ ٣٠٠ ملل من عينة الماء ويضاف إليها ١,٥ ملل حمض هيدروكلوريك ٢٤% وتغلي / ٤ ساعة على سطح ساخن ثم تبرد وتعادل النشادر حتى pH = ٤ . ثم يؤخذ منها ١٠٠ ملل لقمع فصل ثم يضاف إليها ملل محلول هيدرازونيوم ( ١٠ جم كلوريد صوديوم + ٥ملل هيدروكسيد أمونيوم ٢٤% + ٣٥ ملل هيدروكلوريك مول / لتر ثم يكمل الحجم بالماء حتى ٥٠ ملل ثم يضاف ١٠ ملل من محلول سيانيد وطرطوات ( ٤٠ جم بيكربونات بوتاسيوم + ١٠ جم سيانيد بوتاسيوم + ١٠ جم طرطرات صوديوم وبوتاسيوم + ٤٠ ملل محلول نشادر ٢٤ % ) ثم يضاف ٥٠ محلول الداي ثيرون (Dithiron 1.5 –di phenyl thiocarbazone dithiozone) ( بإذابة ٣٠ مللج / لتر كلورفورم في زجاجة معتمة ثم ترج العينة ١٠ دقائق وتترك لتنفصل طبقة الكلورفورم وتقاس شدة كثافتها اللونية على طول موجي ٥١٠ نانوميتر مقارنة بالبلانك ( ماء مقطر غير مؤين ) ثم تترجم الكثافة الضوئية من خلال منحنى قياسي لمحلول كبريتيد الرصاص المعامل بحمض نيتريك .

د- أو المعايرة بثيوكبريتات الصوديوم إذا ما وجد الرصاص بالعينة المائية بصورة كبريتات أو فوسفات فتعامل بخلات الأمونيوم لأذابتها أول .

هـ- تقدير مستوى تركيز الرصاص بجهاز الإمتصاص الذري على طول موجي ١١٧٧ نانوميتر ثم تترجم لتركيز من خلال منحنى قياسي لمركب الرصاص .

### ٢- تلوث المياه بعنصر الزئبق (Water Mercury Pollution) :

تعد ملوثات الزئبق العضوية أشد خطرا وسمية على الصحة العامة عن مركبات الزئبق الغير عضوية والتي يمكن لجسم الإنسان إفرازها بالبول ( مثل ميثيل الزئبق - فينيل خلات الزئبق - داى ميثيل الزئبق ) .

ويكمن سبب خطورتها وسميتها العالية في درجة ثباتها العالية : High ) Stability ) وتراكمها الحيوي ( Bio accumulation ) داخل أنسجة الجسم خاصة بأنسجة المخ فتسبب شلل وتشوهات (Teratogenic ) وضعف بالبصر والسمع علاوة على كونها مواد مطفرة (Mutagenic) فكلما زادت درجة صعوبة تحللها كلما زادت درجة خطورتها كما تتراكم بأنسجة الأسماك الموجودة في مياه ملوثة يصل تركيزها بها ٠,١ ميكروجرام / لتر ( ٠,٠٠٠١ جزء في المليون ) وعند بلوغ مستوى تركيزه في مياه الشرب إلى ١٠ ميكروجرام / لتر ( ٠,٠٠١ جزء في المليون ) تصبح مياه الشرب سامة حيث أن أقصى حد مسموح بتواجده في الماء (MACw ) هو ٠,٥ جزء في المليون وتزداد خطورة الزئبق اللاعضوي بتحوله لمركبات زئبق عضوية سامة كميثيل الزئبق للكائنات الحية الدقيقة حيث أن المركبات الزئبقية العضوية أشد سمية وخطرا على الإنسان فهي تمتص وتتراكم في حين أن المركبات الزئبق العضوية يتم إخراجها عن طريق البول .

كذلك أظهرت التقارير عن تحليل عينات بروتين سمكة تم صيدها من بحيرة سانت كلير بكندا احتواءها على الزئبق في صورة ثنائي فينيل الزئبق يرتبط بالبروتين عن طريق ذرة الكبريت كذلك كان الحال في بحيرة ليمان بسويسرا خاصة في حالة العوالق ( الهائمات ) النباتية والجسيمات والتي أعزيت لصرف مياه المصانع في مياه نهر الرون الذي تصل مياهه للبحيرة.

ويلاحظ أن تركيزه يزداد تركزا بارتقاء كائنات السلاسل الغذائية فهو بالإنسان > الطيور > الأسماك > القشريات > النباتات > الهائمات ويعزي ذلك لزيادة معدل تراكمه الحيوى على هذا النحو وهوما يسمى بالتضخم الحيوي (Bio magnification) كما ظهر أثره الواضح في التراكم الحيوي

والتضخم بوضوح في مرض الميناماتا والذي ترجع تسميته إلى خليج ميناماتا في اليابان حيث أدى صرف إحدى مصانع البلاستيك لمخلفاته في مياه الخليج وكانت محتوية على ٥٠١ جزء في المليون زئبق مما أدى لتسمم الأسماك والصيادين وظهرت الأعراض في صورة لعثمة في النطق وزغلله وشلل بالأطراف لتدمير الخلايا العصبية في المخيخ والمخ الأوسط كما أدى لحدوث بعض حالات تغير جينية .

كما أدت إلقاء فضلات مصانع الزئبق لزيادة نسبة وفيات سكان نهر دوامسي في واشنطن أو نهر هومسون في نيويورك وبحيرة توركش بولاية ميتشجان ولهذا قامت سلطات هذه الولايات الثلاثة بحظر السباحة أو تناول المياه أو الأسماك من هذه المصادر المائية الثلاثة .

ولقد بلغت نسبة الزئبق بالسواحل العربية المطلة على البحر الأبيض المتوسط ١ ملليجرام /كم سمك وهو ما يشير بأنه عند استهلاك ٢ كم سمك / أسبوي يؤدي بدوره لامتصاص ما يوازي ٢ ملليجرام يثبت منها ٨٠ ميكروجرام بالجسم / أسبوع وعليه تظهر أعراضه (تأثيراته) الأولى بعد ٧ سنوات وتحدث الوفاة بعد ٢٠ عام ومما يجدر بالذكر في هذا الصدد وهو ما أثار الدهشة تواجد تركيزات ملحوظة من الزئبق في الحيوانات القطبية كالدب القطبي والطيور كالبنجوين رغم بعدهما عن مصادر التلوث به وقد أعزى ذلك إلى حدوث تلوث بإحدى مراحل السلسلة الغذائية حيث انتقلت متبقيات الزئبق لها خاصة الأسماك .

وتقوم الكائنات الحية الدقيقة الغير هوائية مثل بكتيريا *C losrtidum Cocheaealcor* والتي يكثر وجودها في الترسبات المائية بتحويلها لمثيل الزئبق أو داى ميثيل الزئبق وهو أشد سمية .

ويتم قياس مدى تلوث المياه بعنصر الزئبق بأخذ ٢٠٠ ملل من عينة الماء الملوثة ويضاف إليها حمض كبريتك ٠,٥ مول / لتر تدريجيا حتى يصبح أس تركيز أيون الهيدروجين = ١ وهنا تستخلص بمحلول ٢٠ ملل داي ثيزون (Dithizon) (١/٢ جم في ٢٠٠ ملل رابع كلوريد الكربون ثم

يغسل عدة مرات في قمع فصل بمحلول النشادر ٠,٥% حتى يصبح لديها أخضر ثم تغسل بالماء المقطر غير المؤين للتخلص من النشادر وتخفف قبل الاستعمال لعشرين ضعف رابع كلوريد الكربون ) عدة مرات حتى يصبح لون المستخلص أخضر وتفصل الطبقة العضوية الخضراء ) وتغسل عدة مرات بمحلول ٣٠ ملل نشادر ٠,٥% ثم يضاف اليها ٢٥ ملل حمض خليك ١٥% ثم تفصل الطبقة العضوية ويقاس الامتصاص على طول موجي ٤٨٥ نانوميتر مقابل البلانك المائي ثم تترجم قراءة الامتصاص لتركيز من منحنى قياسي بإذابة ٠,٣٣٨ جم كلوريد زئبق في ٥٠٠ ملل حمض كبرتيك ٠,٥ مول / لتر فنحصل على محلول تركيزة ٥٠٠ ميكروجرام / لتر تخفف لعدة تركيزات في المدى بين ٥-٥٠ ميكروجرام / لتر .

### ٣- تلوث المياه بالكادميوم ( Water Cadmium Pollution )

يتم تلوث المياه بعنصر الكادميوم نتيجة إلقاء مخلفات المصانع والتي تصل الى ١٠٠٠ طن سنويا من معدن الكادميوم في المسطحات المائية خاصة مخلفات مصانع المواسير والطلاء أو لمرور مياه بمواسير بلاستيك يدخل في تركيبها . والكادميوم ملوث خطر جدا لتراكمه بأجسام الكائنات الحية النباتية والحيوانية خاصة المائية منها كالسمك والقشريات وأخيرا يصل الإنسان بقمة السلسلة الغذائية (Food Chain) .

ويجب آلا يزيد مستوى تواجده بالمياه (MACw) عن ١٢٠ ميكروجرام / لتر ( ١٢% جزء في المليون ) وزيادة مستواه عن ذلك تجعل المياه غير صالحة للاستخدام الآدمي وهنا يجب الأخذ في الاعتبار أن مواسير المياه البلاستيكية الصنع تؤدي إلى تسرب الكادميوم من مادتها للمياه المارة فيها وعند بلوغ مستواه بالمياه الى ٢٠٠ ميكروجرام/ لتر( ٠,٢ جزء في المليون ) تصبح المياه مميتة ، حيث يؤدي الكادميوم الى اضطراب في النمو العام مع تغيير في تركيب الدم وفقر الدم (أنيميا ) وظهور مرض ( أيتاي-أيتاي) . كذلك حدث تسرب للكادميوم من نفايات إحدى المصانع المطلة على نهر

بالبرازيل للحالات تسمم في صورة اضطرابات عصبية وارتفاع في ضغط الدم حيث بلغت نسبته بأجسام أسماك مياه النهر الى ٢١ مللجرام / كج سمك .

ويمكن قياس مستوى تركيزه بعينة مياه ملوثة بأخذ ١٥٠ ملل من المياه ثم يضاف اليها ١٠ ملل حمض هيدروكلوريك ٢ مول /لتر ثم يسخن على سطح ساخن /١٥ دقيقة ثم تبرد وتنقل لقمع فصل ويضاف اليها ١٠ ملل طرطرات صوديوم وبوتاسيوم ٢٥% ثم يضاف نقطتين من دليل الميثيل اورانج ويعاير محتوى الدورق بهيدروكسيد الصوديوم ٢ مول / لتر حتى يتحول اللون البرتقالي الى أصفر ويقاس اللون على طول موجي ٥٣٠ نانوميتر وتترجم الكثافة الضوئية (Optical density) الى تركيز من خلال منحنى قياسي للكادميوم ( ١٠٠ ملليجرام كادميوم ×٥ ملل ماء مقطر غير مؤين ثم يضاف اليها ٢ ملل حمض هيدروكلوريك وتسخن حتى الذوبان الكامل ثم تكمل الى ٥٠٠ ملل بالماء المقطر الغير مؤين فيعطى محلول تركيزه ٢٠٠ مللج / لتر ( ٢٠٠ جزء في المليون ) .

**ملحوظة :**

قبل القياس تنقى المياه من عناصر الكوبلت والخارصين والنيكل والفضة من خلال إضافة ١ ملل من محلول ٥٠% هيدروكسيد الصوديوم محتوى على ١٢,٥ % سيانيد بوتاسيوم ثم يضاف ٤ ملل هيدروكسيد امونيوم ٢٩.٥% ثم ٣٠ ملل من محلول ٥,١ داى فينيل كريزول ٠,٠١ % المذاب في الكلوروفورم ويرج / ٣ دقيقة ويترك لأنفصال طبقة المزيل ثم ينقل لقمع فصل ويضاف إليها ٥٠ ملل من حمض الطرطريك ثم تستخلص بواسطة ٢٠ ملل كلوروفورم لطبقة حمض الطرطريك كما يلي :

- محلول هيدروكسيد أمونيوم كلوريني ٢٩,٥% ثم ٣٠ ملل محلول داى فينيل كريزول (١٥ مللج / لتر كلوروفورم ) .
- تضاف ١٠ ملل هيدروكسيد صوديوم ٥٠% تحتوي على ١٢,٥ % سيانيد بوتاسيوم .

- ترج المحتويات وتفصل طبقة الكلوروفورم وتقاس على طول موجي ٥٣٠ نانوميتر كما سبق .

### ٤- تلوث المياه بعنصر الزرنيخ ( Water arsinous pollution ) :

يحدث تلوث للمياه بعنصر الزرنيخ من عدة مصادر أكثرها التعرض لبقايا السموم الزرنيخية المستخدمة في مكافحة الآفات الحشرية والحيوانية والحشائش سواء لأنجرافه في الهواء ( Drift ) أثناء الرش أو أثناء التعفير وسقوطها على الأسطح المائية المحيطة أو المترسبة منها على الأسطح المعاملة والتربة والحادث لها عملية سريان ( Dripping : Run off ) أو غسيل ( Washing ) ثم تتخلل حبيبات التربة وتتشرب (Leashing) حتى تصل إلى المياه الجوفية وكذلك مياه صرف المصانع والقائمة بطحن وتجهيز مستحضراته .

ويلاحظ أن مركبات الزرنيخ الثلاثية أشد في درجة سميتها عن الخماسية (Penta vallent) لارتفاع معدل ذوبان الأولى كثيرا في الماء ( حيث لمعدل الذوبان وكذلك درجة نعومة المادة أثرهما الفعال في ارتفاع السمية فكلما زادت درجة النعومة كلما زاد معدل التخلل و الامتصاص ، كذلك فكلما زادت نسبة الذوبان زادت نسبة انفراد الزرنيخ الذائب في الماء ( حيث تؤدي ارتفاع درجة الحرارة أو الرطوبة النسبية أو الندى أو زيادة نسبة ثاني أكسيد الكربون بالجو كذلك المناطق الساحلية حيث زيادة مستوى كلوريد الصوديوم بالجو إلى زيادة انفراد الزرنيخ الذائب ) والتالي تزداد درجة السمية والضرر الجانبي على النباتات والحيوانات وبامتصاصها بالجسم خلال الجلد أو بوصولها للقناه الهضمية عن طريق شرب مياه ملوثة بها أو أطعمة تحتوي على مخلفاتها تبدأ أعراض التسمم المعدي في صورة آلام شديدة بالمعدة ثم إسهال وتبول مدمم وشحوب وبرودة بالجسم مع العطش ونقص التنفس ثم يدخل في غيبوبة فالوفاة ، حيث تبلغ الجرعة القاتلة ٥-١٠٠ ملليجرام / كج من وزن الجسم تبعا لنوع الكائن المعامل ونوع المركب الزرنيخي .

وبوصولها للجسم ترتبط بذرات كبرت المستقبلات الحيوية ( Bio receptors ) خاصة الإنزيمات المحتوية على مجاميع سلفهيدريل (-SH) فتثبطها مثل إنزيم لاكتيك ديهيدروجينيز وألفاجليسرو فوسفات ديهيدروجينيز والسيتوكروم أكسيديز فهي تستهدف روابط الكبريت وتكوين مركبات كبريتية فتختفي مجاميع السلفهيدريل الحرة والتي تقوم بدور كبير في المحافظة على الشكل المميز للبروتين لذا فالحقن بالجلوتاثيون أو البال (PAL) يمنع استمرار التسمم لتنافس مجاميع السلفهيدريل على جزئيات الزرنيخ وترتبط به وتبعده عن الأنسجة بما يؤدي لعمليات ترسب : تجلط ( Coagulation ) خاصة عند ارتفاع تركيزه فجزئيات المركبات الزرنيخية تستهدف في المقام الأول روابط الكبريت والتي لها دورها الهام في حفظ الشكل البنائي المميز ( Configuration ) لجزئيي البروتين .

كما ترتبط مع المرافق الأنزيمي (أ) بالأنزيمات التي تقوم بنزع الهيدروجين من المركبات الحيوية أو ترتبط بالمواد المؤكسدة فتمنع عملية الفسفرة التأكسيدية لجزئيات الادينوسين داى فوسفات (ADP) وتكوين الناتج المفسفر (ATP) .

ويلاحظ إمكانية تخلص الجسم من التركيزات المنخفضة بواسطة الكلية وإخراجها عن طريق المسار البولي وفي بعض الأحيان يفرز في البراز حيث ظهر في الأبقار لمدة تصل إلى ١٤ يوم بينما وصلت في البراز حتى ٧٠ يوم وهنا يجب الأخذ في الاعتبار في هذا الصدد بأن التركيزات الضعيفة منه تعد منشطة للجسم وفاتحة للشهية ( أكلة الزرنيخ ) أما في تايوان فينتشر مرض القدم السوداء (Black Foot ) لارتفاع مستوى الزرنيخ في مياه الشرب الجوفية كذلك وجدت تركيزات عالية منه في مياه شرب بقرية توربوان بالمكسيك ( ٤-٦ جزء في المليون ) .

أما عند التعرض لجرعات عالية عن الحد الذي يمكن عنده أن يتخلص الجسم منها فإن الزائد عن الحد منها يتجمع بالدرجة الأولى

بالكبد فيسبب تدهن الكبد ( Fatty Liver ) ثم الكلية ثم في بعض الأنسجة الأخرى كالعظام والجلد والأظافر والشعر .

أما بالنسبة لتأثيرات مركبات الزرنيخ السامة على النباتات والتي يتخللها سواء عن طريق المواضع الرقيقة في كيوتكل الأوراق بالمجموع الخضري حيث يبقى بها و لا يتحرك . ويلاحظ أن درجة التخلل تزداد بارتفاع الرطوبة أو عن طريق الجذور فترتفع فيها لأعلى بالمجموع الخضري وهنا يؤثر كسم بروتوبلازمي ( Protoplasmic poisons ) فتسود الأوراق وتموت ( حروق موضعية ) . وتحدث عقب عملية إمتصاصه خلال المجموع الخضري زيادة سرعة التنفس وهنا تتحول الأوراق للون الأصفر ثم تسقط .

### ٥- تلوث المياه بغاز الكلور ( Water Chlorine Pollution ) :

غاز ملوث ثانوي موضعي للهواء الجوي وهو من أخطر الملوثات الثانوية ( أي الغازات المحلية بمناطق معينة وهي مناطق التصنيع والتي يدخل في موادها الأساسية الكلور أو مركباته ) وكذلك من مياه المجاري حيث يحتوي البول على كمية عالية من الكلوريدات فكلما زاد مستوى تلوث المياه بالكلور كلما دل ذلك على زيادة مستوى تلوثها بمياه المجاري .

ويعد غاز الكلور شديد السمية فهو أكثر سمية من أكاسيد الكبريت علاوة على تأثيره المهيج خاصة لأنسجة الرئة وذلك نتيجة تأثيره على بطانة القصبة الهوائية كما أنه قد يصل للجسم مع مياه الشرب أو الأغذية الملوثة به فيمتص ويخرج بالكلى عن طريق البول .

وتقوم الكلى باخراج الكلور الزائد من الجسم بواسطة هرمون الألدوستيرون وإخراجه يكون مرتبط بتنظيم إخراج وإعادة امتصاص

الصوديوم هرمونيا كما يتم إخراج بعض منـــه بـــالعرق (Sweating) أو القيء(Vomiting) أو الإسهال (Diarrhea) .

ويوجد بالجسم حوالي ١٤٠ جم كلور ( ٣% مـــن وزن العنـــاصر بالجسم ) فهو الأيون السالب بالسوائل الموجودة خارج الخلايا فتحتـــوي بلازما الدم على ٠,٣٧٠ جم /١٠٠ملل (أي ١٠٥ ملليميكافيء / لـــتر ) كما يحتوي سائل النخاع الشوكي على أعلـــى تركـــيز ( ٠,٤٤٠ جـــم / ١٠٠ملل ) ، كما يفرز الكلور في صورة حمض هيدروكلوريك بعصارة المعدة مسببا حموضتها ( Gastric Acidity ) الضـــروري لـــهضم المـــواد البروتينية .

كما يساعد الكلور بمستواه الطبيعي بالجسم على تنظيـــم الضغـــط الأسموزي لسوائل الجسم وحفظ التوازن الحامضي القاعدي للدم بإبقاء الحموضة ثابتة بالدم (٧,٣٣) ويحل محل أيونات البيكربونـــات ($HCO_3$ ) بكرات الدم الحمراء ويسمى ذلك بانتقال الكلوريد ( Chloride Shift) .

أما زيادته بالجسم فيزيد من نشاط قشرة الغدة الكظريـــة (Adrenal gland) فيرتفع تركيزه بالدم وتظـــهر أعـــراض مـــرض(Hyper chlorine Alkalosis : Cussing decease ) .

والحد الأقصى المسموح بتواجده في المياه من الكلوريـــدات (MACw) وهو ٢٥٠مللج / لتر ( ٢٥٠ جزء في المليون ) وهذا المدى لا يؤثـــر على طعم المياه كما أنه ليس له أي تأثيرات بيولوجية على الكائنات الحية النباتية والحيوانية ولكن له آثار ضارة على النباتات المائيـــة والكائنـــات المائية خاصة كما أن له أضرار على المحـــاصيل الزراعيـــة وتظـــهر أعراضه في صورة بقع ميتة (Necrosis) بين عروق الأوراق خاصة مـــع النباتات البقولية والطماطم والدخان والخيار حيث تبـــدو البقـــع الميتـــة ( المتنكرزة ) في صورة نخر أو تسوس ثم يبدأ اللـــون الأصفـــر فـــي الانتشار حتى يعم كل المساحات بين العروق بالورق .

ويجب الأخذ في الاعتبار أن خطوة المعالجة لمياه الشرب بالكلور أي عملية الكلورة ( Chlorinating ) تؤدي لتكوين مركب بارا- كلوروفينول ومركب ٤,٢ - داي كلوروفينول وبنسب أقل من المسموح بتواجدها عالميا حيث تختلف محطات تنقية مياه الشرب في قدرتها على التخلص أو التقليل من نسب الملوثات في مياه الشرب فتبقى ولكن بنسب أقل من النسب المسموح بها من قبل هيئة الصحة العالمية .

ولقد أثبتت الدراسة أن عمليات المعالجة تؤدي إلى التخلص نهائيا من مركب الددت (DDT) ومماكنه الممثل ددا (DDE) في حين أنها لا تؤثر بالدرجة الكافية على مستوى التلوث لمركب سادس كلوريد البنزين لارتفاع درجة ذوبانها عن متبقيات مركب ددت .

ويقاس مستوى تركيز الكلوريدات في عينة مياه ملوثة بإحدى الطرق التالية :

أ- من خلال معايرة عينة قدرها ٢٠ ملل ماء يتم ضبط لأس تركيز أيون الهيدروجين بها أول بين ٥-٩,٥ ثم يضاف اليها ٤ ملل ماء مقطر غير مؤين ثم يضاف ١ ملل كرومات بوتاسيوم ٥% كدليل فيصبح لون المحلول أصفر ثم يعاير المحتوى بمحلول ١/٥ ٣٥. من محلول نترات الفضة فتتحول للون الأحمر ويكون :

**تركيز مستوى الكلوريدات بالمياه هو ( مللج/ لتر) =**
**الحجم المعاير به × ١٠٠ / حجم العينة .**

ب- أو يقاس تركيز مستوى الكلوريدات من خلال تفاعل ثيو سيانات الزئبقيك (Mercurous Thio cyanate) مع الكلوريد مكونا كمية مساوية من كلوريد الزئبقور والثيوسيانات والتي تتفاعل بدورها مع أملاح الحديد مكونا ثيوسيانات الحديد ذات اللون الأحمر والذي يقلس شدة كثافته الضوئية على طوله الموجي . ويلاحظ أنه يجب إزالة أيونات البروم واليود قليلا حيث تؤدي لنتائج خاطئة .

كما أنه يجب إزالة أيونات الحديد فيقل تقدير الكلوريد بإضافة ١ جـم أكسيد خارصين / ١٠٠ ملل عينة مـاء . كمـا يجـب إزالـة أيونـات الكبريتيت (Sulfite) والكبريتيد (Sulfide ) بإضافة نقط من فـوق أكسـيد الهيدروجين .

### ٦- تلوث الهواء بالسيلينوم ( Selenium Water pollution )

يؤدي زيادة مستوى تلوث الماء بعنصر السيلينوم لتأثيرات خطـيرة على الكتلة الحية (Biota) . ويلاحظ ارتفاع مستوى تركيز السيلينوم بالمياه بجنوب أفريقيا حيث لوحظ ارتفاع مستوى تركيزه بالأفراد بجنوب أفريقيا و فلسطين وكندا وفنزويلا و روسيا وأيرلندا .

أما مستوى تركيزه بالنباتات كالخضر والفاكهة والمحـاصيل فيعتمـد على محتوى التربة الملوثة فتتراوح بين ١٠٠-٣٠٠ مللج / كج بالنباتات الجافة .

ويوجد أقصى تركيز للسيلينوم بالكبد ( ١٥ مللـج ) بينمـا يحتـوي البلازما على ١٥٠ ميكروجرام / لتر أما وجوده بالإنسان يقيه من مرض الكيشان (Keshan ) الهادم والمنكرز لنسيج الكبد . كمـا يوجـد السـيلينوم بأنزيم الجلوثاثيون بيروأكسيديز والذي يعمل على إزالـة فـوق أكسـيد الهيدروجين ($H_2O_2$) ويمنع تأكسد الدهون وتزنخها وتظهر أعراض التسمم به كبلاده وتصلب المفاصل وفقدان الشعر بمؤخرة الرأس والعنق .

### ٧- تلوث المياه بالنحاس Water Copper pollution

يدخل النحاس الجسم عن طريق المياه والأغذية الملوثـة أو الـهواء الملوث ثم يمتص بالأمعاء معتمدا علـى الـبروتين المرتبـط (Metallo thionine) بآلية غير واضحة للآن وله في ذلك علاقة بالزنك والكـادميوم وسرعان ما يرتبط بألفا- جلوبيولين : سيرولوبلازمين (Ceroloplasmine)

ويخزن بالكبد كبروتين يسمي (Hepatocupreina) حيث يطلــق علـــى هــذا البروتين بروتين كرات الدم الحمراء (Cerebrocuprin ) خلايا الأعصــــاب اسم مشترك هو (Cytocuprin ) .

ويطرح النحاس خارج الجسم عن طريـــق الـــبراز مـــع إفـــرازات الصفراء أو يخرج في البول (٤%) . ويدخل في عمل أنزيم الســـيتوكروم أكسيديز (Cytochrome Oxidase) والأسكوربيك أكســـيديز (Scorpic Oxidase) والتايروسينثيز (Tayro synthetase) واليوريكيز (Uricase) وضروري لتمثيـل الطاقة وتكوين الهيموجلوبين . كذلك فوجوده يحسن من امتصاص الحديد من خلايا جدر الأمعاء وتحركه بين الكبد للبلازما لبناء الهيموجلوبين كما يدخل في تكوين العظام والميلين بالمخ ولذا فنقصه (Hypocupremia ) تؤدي لمرض الكلى والتخلج (Neonatal Ataxia) والسقوط (Falling disease) لضمور وتليف عضلة القلب ونقص الإخصاب وموت الجنين وضعـــف التنفـــس وتشوه الأجنة أما زيادة مستواه بالدم والأنسجة خاصة أنسجة الكبد فيؤدي لمرض ويلسون (Wilson ) لحدوث تغيرات بنسيج المخ والكبـــد فيـــتراكم بالكبد وقرنية العين والكلى والمخ ويعـــالج بـــالمواد المســـتحلبة ( Penicillamine) والزنك الذي يزيد إفرازه خارج الجســـم والتســـمم الحـــاد بالنحاس نادر ما يحدث حيث يتطلب ذلك جرعة تبلغ٢٠ مللجرام / كج .

وتؤدي زيادة مستوى المولبدينم (Molybdenum) بالجسم لزيـــادة فقـــد النحاس بالبول إلا أنه يقي الأسنان من التسوس ربما لأثره في الاحتفـــاظ بالفلور بالجسم ويلاحظ أيضا ارتباط الأعراض معا فزيادة بالجسم تـــؤدي للتسمم وظهور مرض (Peat scours) والمعالج بإعطاء مركبـــات محتويـــة على النحاس لتضاد فعلها أما نقص المولبدينم فيـــؤدي لإســـهال ونقـــص النمو وفقد الدم وتأخر نضج كرات الدم .

### ٨- تلوث المياه بعنصر الحديد Water Iron Pollution

حيث يكون صورته بالماء على هيئة ملح ذائب هو بيكربونات الحديـد التي بتعرضه للهواء الجوي يتحول للون الأحمر فالبني . وتلوث الميـــاه بالحديد لا يغير من طعمها ولكن زيادة مستواه عن ٠,٣مللج/لتر يـــؤدي لعسر في الهضم وإمساك . وتحتوي بعض مصادر المياه الجوفية علـــى تركيزات تصل ٥-٧ مللج/ لتر.



# الباب الخامس عشر

# تلوث المياه الميكروبي



**التلوث الميكروبي للمياه ( Water Microbial Pollution ):**

يتم تلوث المياه ميكروبيا عند امتزاجها بمياه الصرف الصحي والتي تحمل العديد من أنواع البكتريا مثل :

**١-السالمونيلا (Salmonella)**

وهي بكتريا عصوية سالبة لجرام ( عصويات التيفود ) والمسببة لمرض التيفود والباراتيفود ( السالمونيللوزيس ) ويحدث المرض بعد وصول البكتريا للقناة الهضمية من خلال الفم وهناك تهاجم النسيج الليمفاوي وتتكاثر بسرعة عالية وتتسرب منه للشعيرات الدموية ثم لتيار الدم وهنا تظهر الأعراض في صورة ارتفاع في درجة الحرارة والرعشة وعرق غزير وخمول طفح جلدي وهنا تهاجر البكتيريا من الدم للكبد والمرارة والكلى والطحال ثم تعود للقناة الهضمية مع الدم ثانية وهنا يظهر إسهال شديد لذا يتم فحصها من خلال الدم أو البراز .

**٢- التشيجيلا (Shigella) :**

وهي بكتريا عصوية سالبة لجرام لكنها لا تتحرك ( عصويات الدوسنتاريا الباسيلية ) وتحدث إصابتها بتناول مياه ملوثة أو طعام ملوث بالفم وتظهر أعراضها في صورة إسهال حاد مع مغص شديد ونوبات قيىء .

**٣- فيبروكلوليرا ( Vibriocholera ):**

بكتريا عصوية سالبة لجرام وتحدث العدوى بتناول مياه شرب أو طعام ملوث نتيجة غسيله بمياه ملوثة وتظهر أعراضها بالقيىء و الإسهال ولون أصفر للبراز ثم يبيض ويتحول لسائل أبيض عكر ونتيجة الإسهال المتكرر (٢٠ مرة / يوم) والقيىء يفقد الجسم أملاحه وسوائله مما يؤدي للجفاف

والموت لذا يعامل الماء بنسبة عالية مع الكلور مع إعطاء المصاب محلـــول ملح وجلوكوز بالحقن مع مضاد حيوي .

**٤- شبه عصويات القولون :**

وهي بكتريا سالبة لجرام تدخل القناة الهضمية نتيجة شرب مياه ملوثة بـها أو أكل خضروات طازجة ملوثة أو تم غسلها بمـــاء ملـوث ولا تسـبب أي ضرر وقد تسبب إسهال للأطفال وتحت ظروف خاصة تـــهاجر مــع الـدم ويستقر في بعض الأعضاء كالكبد والكلى والأجهزة التناسلية والحالب المثانـة والعظم محدثة التهاب شديد وخراريج وفي حـــالات نـادرة تسـبب التـهاب سحائي في الأغشية المحيطة بالمخ والحبل الشوكي .

**٥- ليبتوسبيرا : Leptospira (مرض ويلز)**

حيث تعيش هذه البكتريا في الجـــهاز البولـي للفـئران التـي تعيـش بالمستنقعات والمياه الراكدة كالبرك والمجاري وتخرج مــع البـول ويتسـلل الفئران لخزانات المياه تحدث العدوى بالشرب أو عن طريق جروح بـــالجلد وهنا ترتفع درجة الحرارة مع رعشة واصفرار خاصة لبياض العين وطفـــح جلدي وبقع خلوية بالأغشية المخاطية والتهاب الجهاز البولي وزلال بـــالبول المصحوب بدم والتهاب ملتحمة العين وارتفاع عدد كرات الدم البيضاء .

كما تتلوث المياه بالعديد من الحيوانات الأولية كالأميبـــا الطفيليـة مثـل الأنتاميبا هستولتيكا وهي أوليات وحيدة الخلية تقوم بجميع وظائفها وتؤدي لتحلل الأنسجة وتسبب مرض الدوسنتاريا الأميبية (الزحار الأميبي) وتعيش بالأمعـــاء الغليظة وتحدث العدوى بها لشرب مياه ملوثة أو خضروات تم غســيلها بميـاه ملوثة وتظهر أعراضها في صورة اضطرابات بالأمعاء وميل متكرر للتبرز مـع نزول دم مخاطي ويخترق الطفيل عند شدة الإصابة جدار الأمعاء وينتشر بـالدم والكبد والرئتين .

كذلك فالجيارديا وهو طفيل وحيد الخلية سـوطي كالأميبـا يقـوم بجميـع وظائف الحياة تعيش داخل الجهاز الهضمي بالأمعاء الدقيقة وله أربعـــة أزواج

من الأسواط وعريض من الأمام ومدبب من الخلف ويخرج مع براز المصـــاب وتحدث العدوى به بشرب مياه ملوثة أو غذاء ملوث بمياه ملوثة حيث ينتشر مـن بيارات الصرف الصحي الى المياه الجوفية وتؤدي الإصابة به لعـــدم انتظـــام التبرز مع إسهال وألم بالمعدة وبراز مدمم وينحصر نشاطه بالأمعاء فقط .

كذلك فالبلانتيديميوم كولاري طفيل هدبي بيضاوي وحيـــد الخليـــة يتحـــرك بأهداب كثيرة وتحدث عدوى به لشرب مياه ملوثة أو التغذية على خضـــراوات ملوثة أو خضراوات وفواكه مغسولة بمياه ملوثة ونشاطه قاصر على الأمعـــاء الغليظة .

**تلوث الهواء بالبكتريا الهوائية : تلوث المياه بالمواد المستهلكة للأكسجين : الطلب البيوكيميائي للأكسجين (Biochemical Oxygen demand : BOD ) :**

يؤدي تلوث المياه بالبكتريا الهوائتة مثلا والتي تستخدم الأكسيجين الجـــوي الذائب في الماء في التنفس إلى نقص حاد في الأكســـجين بالمـــاء ممـــا يـــؤدي لتنشيط البكتريا اللاهوائية والتي تفكك المواد العضوية بعملية التخمر مما يـــؤدي لتعفن الماء وهنا تبدأ الكائنات الحيوانية المائية في هجرة الماء لنقص الأكســـجين وتعفن الماء ، وعليه فإن تحلل المواد العضوية خاصة التي تصـــل مـــع ميـــاه الفضلات من أهم عوامل استنزاف الأكسجين في الموارد المائيـــة ويلاحـــظ أن سرعة التحلل تتناسب طرديا مع كمية الأكسجين المستنفذة (BOD) أي أن :

$$YK - = dt \; / \; dy$$

حيث : Y هي مركب الأكسيجين المتبقي ( BOD ) عند الفترة الزمنية t
$K_1$ ثابت التحلل .

كذلك تعد الفضلات المحتوية على مواد عضوية هيدروكربونية أو كبريتيـــة أو نتروجينية أو فوسفورية إحدى المركبات المستهلكة للأكسجين فعنـــد تحلـــل المواد الهيدروكربونية العضوية بالبكتريا الهوائية ينتج ثاني أكسيد الكربون فـــي حين أن تحلل المركبات يعطي كبريتات ( $SO4^{=}$ ) ، أما المركبـــات النتروجينيـــة

فتعطي نترات ($NO^{-3}$) والمواد العضوية المحتوية علـــى فوســفور ($PO4^{-}$) أو أورثوفوسفات ($HPO_4^{-3}$) في حين أن الأولى تتحلل بالبكتريـــا اللاهوائيـــة لغـــاز الميثان أما الثانية فتتحل إلى كبريتيد الهيدروجين ($H_2S$) أما الثالثة فتتحل إلـــى نشادر ($NH_3$) .

إن قياس الأكسيجين الذائب في الماء ( الذي لا يقل عن ٢ مللج / لتر ) يعد مؤشر واضح لتلوث مياه المجاري والملوثات العضوية وغير العضوية ( يلاحظ أن التلوث الحراري للماء وارتفاع درجة حرارته تـــؤدي لنقــص الأكســيجين بمعدل ٣% في نفس الوقت يرتفع النشاط البيولوجي للكائنـــات الحيـــة فـــيزداد حصولها على الأكسيجين الذائب أما المـــواد العضويـــة كـــالجلوكوز فتتأكســد بيولوجيا خلال خمسة أيام بصورة كاملة وهنا يحتاج الأكسجين بدرجـــة كبـــيرة وهو ما يسمى بالطلب الأقصى للأكسجين ( Ultimate Oxygen Demand : UOD ) .

تعتمد طريقة Winkler في القياس على تثبيت الأكسيجين الذائب في المـــاء بأيونات الماغنسيوم في الوسط القاعدي فيتكون هيدروكسيد ماغنســـيوم يحـــول أيونات اليود بالوسط الحمضي لعنصر اليود ( تبعا لتركيز الأكســـيجين الذائـــب بالماء ) ثم يعاير اليود بالثيوكبريتات:

$$Mn^{2+} \xrightarrow{\text{وسط قاعدي}} Mn(OH)_2 \xrightarrow{\text{وسط حامضي}} Mn^{3+} + 3OH \quad I_2 \rightarrow 2I^{-} + S_4O_6 - Na_2S_2O_3$$

حيث تؤخذ عينة مياه ( ٣٠٠ ملل ) وبحرص لعدم تكون فقـــاقيع هـــواء بداخلها أو عكارة ثم يضاف إليها ١ ملل كبريتات منجنيز ( ١٠٠ جم تـــذاب في ١٠٠ ملل ماء مقطر عند تمام الذوبان ثم تكمل إلى ٢٠٠ ملل بماء غـــير مؤين ) ثم يضاف للمحتوى السابق ١ ملل يود قلوي ( ٧٢ جم هيدروكســـيد صوديوم + ٤٠ يوديد بوتاسيوم + جم آزيد صوديوم ثم تكمل إلى ٢٠٠ ملـــل ماء مقطر غير مؤين ) وتترك خمسة دقائق مع التحريك ثم يضاف ١ ســـم٣ حمض كبريتك ١٢,٢ % وترج جيدا وتترك نصف ساعة بالظلام ، ثم يعـــاير بمحلول ١/٨٠ عياري ثيوكبريتات الصوديوم وعند ظهور اللـــون الأصفـــر

الباهت يضاف ١ ملل من النشا كدليل وتستمر المعايرة حتى ظهور اللون الأزرق .

**تركيز الأكسيجين الذائب ( مللج / لتر) =**
**حجم ثيوكبريتات الصوديوم × ٠,١ × ١٠٠٠/حجم عينة الماء**

- حيث كل ملل ثيوكبريتات الصوديوم = ٠,١ مللج أكسيجين ذائب
- وبطرح الجزء المزاح من حجم عينة الماء ( حجم كبريتات المنجنيز + حجم اليود : ٢ملل ) .
- تضاف نقطة بيكربونات الأمونيوم ( ٣٥ جم مذابة في ٥٠ ملل ماء مقطر ) للمحلول لعدم تداخل أيونات المنجنيز الملونة التي تتحول لكربونات المنجنيز لا تتداخل لونيا في الوسط .
- يجري التفاعل على درجة ٥٠° م وضغط جوي٧٦٥ ملل ز للحصول على نتائج أكثر دقة فارتفاع الحرارة يؤدي لنقص التعوض للأكسيجين وهنا تصحح النتائج من جداول خاصة بذلك .

**ولقياس الأكسيجين الحيوي المستهلك (Biological Oxygen Demand : $BOD_2$) :**

لقياس الأكسيجين الحيوي المستهلك بالبكتريا الهوائية لإتمام الأكسدة الحيوية كمؤشر للكشف عن كمية المواد العضوية والمخلفات البشرية والصناعية ( منتجات البترول الملوثة والمستهلكة للأكسجين بالمسطحات المائية فأكسدة المواد العضوية الملوثة بالبكتريا تؤدي لاستهلاك الأكسيجين الذائب بالماء ) .

يؤخذ ٥٠٠ ملل من الماء الملوث ثم يمرر به الهواء ليصل بتركيز ٢٠-٣٠ مللج / لتر ثم يعبأ بزجاجتين ٢،١ بكل منها ١٢٠ ملل مع عدم تكوين فقاقيع هواء ويتم تركيز الأكسيجين الذائب أولا بالأولى والثانية تحضن على ٢٠م/ ٥ يوم ثم يقاس الأكسيجين الذائب بها والفرق بينهما يعطي الأكسيجين الحيوي المستهلك ( مللج / لتر) . يلاحظ أنه في حالة زيادة درجة التلوث تجري تخفيفات متوازية مع درجة التلوث بالماء المقطر الغير مؤين ثم يضاف ١ ملل من المحاليل الأربعة التالية / لتر ماء .

أ- محلول كلوريد كالسيوم ( ٥.٥ جم / ٢٠٠ ملل ماء غير مؤين ) .
ب- محلول كبريتات ماغنسيوم (٥ جم / ٥٠ ملل ماء غير مؤين ) .
ج- محلول كلوريد حديدك ( ٠,٢٥ جم / ٢٠٠ ملل ماء غير مؤين ) .
د- محلول منظم الفوسفات ( ٨,٥ جم / ١٤٠ ملل ماء غير مؤين ) .
هـ- محلول ثيوكبريتات صوديوم ( ٠,٠١ مول / لتر) لإبطال تأثير الكلور .

**ولقياس الأكسيجين الكيميائي المستهلك (Chemical Oxygen Demand :COD) :**

يتم قياس الأكسجين الكيميائي المستهلك بمركبات تؤكسد المواد العضوية الملوثة / لتر ماء دون تدخل الكائنات الحية ( كالبكتريا) كمؤشر فيستخدم داى كرومات البوتاسيوم أو برمنجات البوتاسيوم كمادة مؤكسدة قوية ولكن تفضل الأولى لثباتها ضوئيا أو لاحتواء العينة على بقايا سليلوز غير قابل للتحلل البيولوجي .١ دقيقة وتترك ثم يضاف ٥٠ ملل ماء مقطر غير مؤين ويترك ليبرد مرة أخرى ، ثم يعاير المحلول بكبريتات أمونيوم حديدي Ammonium Iron II Sulfate ( ١٩,٦ جم مع قليل من الماء المقطر الغير مؤين + ١٠ ملل حمض كبريتك مركز ويكمل الحجم إلى ٥٠٠ ملل ويجب معايرته يوميا للتأكد من قوته بمعايرة ١٠ ملل داى كرومات بوتاسيوم وليكن الحجم اللازم للمعيرة ١٢ فتكون عيارية = ١٢/٢٥ وتتم عملية المعايرة في وجود دليل ( Ferroion) ٠,٦٩ جم كبريتات حديدوز مميتة $FeSO_4 - H_2O$ في ١٠٠ ملل ماء ثم يضاف اليها ١,٤٨٥ جم ( Phenanthroline monohydrate ) مقابل الماء المقطر الغير مؤين بالبلانك القياسي ( مقارنة ) .

**كمية الأكسجين الكيماوي المستهلك ( مللج / لتر ) =**
**(حجم كبريتات الامونيوم الحديدي العينة المقارنة - حجمها بالعينة )**
**× العيارية (٠,١ مول/ لتر ) × ح ( ١٢/٢٥ ) حجم العينة .**

# البــــاب السادس عشر

# تلوث المياه بزيت البترول

**تلوث المياه بزيت البترول ( Water Petrol oil Pollution ) :**

يحدث التلوث المباشر بزيت البترول للمسطحات المائية عن طريق حوادث غرق السفن الحاملة للبترول ( ناقلات البترول ) أو تصادمها بأخرى أو بشعب مرجانية أو صخور بالمياه مما يؤدي لتسرب كمية من زيت البترول مباشرة للماء فتطفوا على السطح وتعطي مساحات كبيرة منها بصورة بقعة ثم تنتشر وتتحرك هذه البقعة على حركة المياه والهواء لمسطح أخر وهكذا يتم انتشارها بسهولة من مكان لأخر في صورة طبقة رقيقة ( مثل حادثة ناقلة البترول Torrey – canyon سنة ١٩٤٦ والتي تسرب منها ١١٨,٠٠٠ طن بترول كذلك ناقلة البترول Urquiola والتي تسرب منها ٨٠٠,٠٠ طن بمرفق كوردينا بأسبانيا ) .

كذلك يزداد معدل انتشار البقع الصغيرة خلال الممرات ( المسارات ) التي تتحرك خلالها ناقلات البترول فالبحر الأبيض المتوسط وبحر المانش أكثر البحار تلوثا حيث قدرت كمية البترول الطافية على مياه البحر الأبيض المتوسط بحوالي ١٠ مليون طن / عام كما يزداد معدل انتشار هذه البقع حول منصات تكرير البترول في عرض البحر حتى بلغت نسبة الهيدروكربونات الحلقية بالماء نحو ٠,٢ جزء في المليون كذلك يؤدي بقاء السفن و شاحنات البترول على أرصفة المواني بغرض الصيانة أو الإصلاح أو خدمة المحركات ( وهو ما يؤدي لبقاء هذه الناقلات فترة من الوقت يطلق عليها فترة راحة الناقلة Dry Docking ) أثناءها يتم صرف أي بقايا بترولية في مياه الميناء على الصرف الخاص بطاقم الناقلة .

كذلك يؤدي تواجد بعض الحقول البترولية وسط مياه البحر أو المحيط ( Off shore oil production ) لتسرب كميات لا بأس بها من الزيوت في المياه ولهذا تقوم الأرصفة البترولية العائمة لحقول البترول بتركيب مصائد لتصيد الزيت المتسرب للمياه ، كذلك يشكل العادم الناتج من هذه الناقلات والسفن الأخرى أثناء سيرها بحوالي ٢ مليون طن / سنة ذلك بجانب فضلات طاقم

البحارة بكل هذه السفن ويعد خليج فيرا على سبيل المثال بجنوب شرق البحر المتوسط ذو المياه الملوثة بدرجة كبيرة بالزيوت البترولية ( فضلا عن فضلات مصانع الأسمدة والورق وعادم محطة المياه والتي تضخ أكثر من ٢٠٠ ألف متر مكعب يوميا ) نموذج لتخريب البيئة بالخليج فأنخفض الإنتاج السمكي بحوالي ١٢% سنة١٩٧١ .

يمكن قياس مدى التلوث كروماتوجرافيا من خلال امتصاصها على السيليكا المنشطة حيث تؤخذ عينة ماء بحجم لترفي زجاجة داكنة ويضاف اليها ١٠ ملل تراى كلورو تراى فلوروايثان وترج جيدا / ١٥ دقيقة ثم تترك للسماح للطبقات بالانفصال وتؤخذ الطبقة العلوية وتبخر بغاز النتروجين حتى ٠,٢ ملل ثم يحقن ٥٠ ميكروليتر بجهاز كروماتوجرافي الغازي السائل ويقرأ الامتصاص مع كاشف الأشعة فوق البنفسجية ( وعلى طول موجي ٢٥٤ نانوميتر ) وتترجم المنحنيات لتركيز بحقن ٣٠٠ نانو جرام من الفينانثرين ( Phenanthrene ) وتحسب مساحة المنحنى :

**تركيز الهيدروكربونات ( نانوجرام/لتر) =**
**٣٠٠× مساحة المنحنى بالعينة / مساحة منحنى Pb**

يعد تلوث المياه خاصة بالمسطحات المائية بالمواد القابلة للأكسدة مؤشر باحتواء هذه المياه على مخلفات نباتات سليلوزية من مركبات الفينول ( نواتج بترولية ) كما أنها مؤشر هام لعملية الاضطراد البيولوجي بالمسطحات المائية خلال المستنقعات الضحلة ، وتؤدي كثرة المواد المتأكسدة لاستنزاف الأكسيجين المذاب بالماء والتي تصب فيه الفضلات خاصة عند تحللها مما يؤدي بدوره لتنشيط عملية التهوية - فعند صب الفضلات بالنهر يحدث عجز في مستوى الأكسجين ويزداد العجز بتحلل الفضلات والمادة العضوية فتبدأ زيادة التهوية لأعلى مستوى لها في نقطة أقصى عجز أكسيجيني والموقع الذي تتساوى فيه سرعة تهوية مع سرعة الاستنزاف نتيجة التحلل الـهوائي هو الموقع الذي يحدث فيه أدنى انخفاض لمستوى الأكسجين الذائب في الماء فسرعة الاستنزاف تبدأ عالية بسبب التركيز العالي للمواد العضوية ثم تقل بالزمن كذا تبدأ سرعة التهوية بطيئة بسبب قلة عجز الأكسيجين في البداية و مع العجز تزداد التهوية وعندما تبلغ سرعة الاستنزاف فإن مستوى

الأكسيجين المذاب سيكون وصل أدنى مستوى له ( الموقع الحـــرج ) تبعــا للمعادلة ( Strecter – Phelps ) :

العجز / بالزمن مللج لتر(Dt) =
ثابت التحلل للمياه والفضلات(K1) . La( BOD)الأقصي÷K2( ثابت الهوية=٠,٤٣٤)

العجز الحرج (Do) = $La (K_2/K_1) \times 10^{-ki\ ta}$

حيث ta: الفترة الزمنية التي يحدث فيها المقطع الحرج للمياه

$$to = \frac{L}{K_1K_2} = \frac{(K_1-K_2)(D0 \neg)\ K_2}{K_1K_2}$$

يمكن قياس مستوى تلوث المياه بالمواد القابلة للأكسدة من خـــلال تقديـــر الكمية المستهلكة من برمنجات البوتاسيوم فأكسدة حجم معين من عينة المـــاء فتؤخذ عينة من المياه الملوثة وتخلط جيدا بخلاط ثم يؤخذ منـــها ١٠٠ ملـــل بدورقين يوضع بكل منهما ما يلي :

١٠ ملل برمنجات بوتاسيوم ١/١٠ ع ملل حمـــض كـــبرتيك ٢٥% ثـــم يضاف ١٠٠ ملل عينة الماء الملوثة بإحداها فقط ثم ٤٠ ملل ماء مقطر غـــير مؤين بينما يوضع بالبلانك ( الدورق الثاني ) ١٤٠ ملل مـــاء مقطـــر غـــير مؤين وتترك على درجة ٣٧٥م/٤ساعة لتتمكن البرمنجنات من أكسدة المـــواد العضوية السليلوزية والبروتينية وتختزل هي إلى أكسيد منجنيز ($MnO_2$) :

$$4KMnO \longrightarrow 4\ KnO_2 + 2\ K_2O + 5O_2$$

يلاحظ أن الوسط الحمضي لحمض الكبرتيك يحول دون أكسدة المواد العضوية القابلة للتأكسد كأيون النتريت والكبريت والفلوريد ) .

ثم يضاف لكل دورق ٥ ملل يوديد بوتاسيوم ١٥% ليتفاعل مع الجزء المتبقي من البرمنجنات :

$$MnO_4 + 10\,I^- + 16H^+ \longrightarrow S_4\,O_2^{2-} + 3I^-$$

:. تركيز المواد المتأكسدة ( قيمة البرمنجنات ) مللج / للتر =
كمية البرمنجنات المستهلكة(الحجم بالبلانك- حجم العينة)/حجم العينة × ٢٠٠



# البـــاب السابع عشر

# تلوث المياه بمياه الصرف الصحي



## تلوث المياه بمياه الصرف الصحي

يعد نهر النيل وبحصته المتاحة هو المصدر الرئيسي للمياه بمصر والتي تبلغ في متوسطها بالسنوات المتوسطة والعالية الإيراد من المياه هو خمسة خمسون ونصف مليار متر مكعب ولاحق وصولها إلى خمسة وستون مليار متر مكعب ذلك بعد الانتهاء من مرحلتي مشروع جونجلي ٢,١ قرابة عام ألفين ميلادي ( ٢.٢ + ٧,٢ = ٩,٤ مليار متر مكعب / سنة ) في نفس الوقت إذا ما أخذنا في الاعتبار احتياجات الري للأراضي القديمة من المياه وهي ثمانية وأربعون مليار متر مكعب ( لري مساحة ستة ملايين فدان تعطي خلال دورتها الزراعية إحدى عشرة مليون فدان محصولي ) وري الأراضي الجديدة بالري المتطور الحديث ) نحتاج لخمسة عشرة مليار متر مكعب سنويا بجانب أثني عشر ونصف مليار متر مكعب قيمة استهلاك القاهرة الكبرى والإسكندرية وباقي محافظات القاهرة من المياه ( ٤+٢+٦,٥ مليار متر مكعب سنويا ) فبعملية حسابية بسيطة ناتجها يشير لعجز في كمية المياه يتمثل في عشرة مليار خاصة وإذا علمنا أن نصيب الفرد المصري تناقص من ١٣٥٠ متر مكعب سنويا إلى ١٠٠٠ متر مكعب خلال العشر سنوات الماضية والممكن أن ينخفض بدوره إلى ٨٠٠ متر مكعب عام ٢٠٠٠ ثم إلى ٥٠٠ متر مكعب ٢٠٢٥ .

ويفوتنا في هذا الصدد أن مياه الآبار الجوفية ومياه الصرف جزء لا يتجزأ من مياه نهر النيل وباستخدامنا المرشد لمصادر المياه خاصة مع طرق الري الحديثة ستقلل بالتبعية من كمية مياه الصرف الزراعي كإحدى مصادر المياه الصرف الكلية ( صرف زراعي وصناعي وبشري ... ) فتعتبر مياه الصرف من أهم مصادر تلوث المياه لاحتوائها على ملوثات عضوية ( كزيوت ودهون و بروتينات و مركبات فينولية وبقايا مبيدات آفات خاصة مبيدات الحشائش ) وملوثات غير عضوية كالعناصر الثقيلة ( كالرصاص و الحديد والزنك والنحاس والكادميوم والكروم والكالسيوم والماغنسيوم والبوتاسيوم والصوديوم ) ومكونات غير معدنية ( كأيونات الكلوريد

والفلوريد والنترات والنتريت و الفوسفات والكبرتيد) والتـــي أغلبــها يكــون مصاحبة للتسميد الكيماوي فقد ثبت أن التسميد بالأسمدة الكيماوية النتروجينيـة كاليوريا تؤدي لزيادة تلوث التربة بالنترات والنتريت والبيوريت وأن الأسـمدة الفوسفاتية تؤدي لزيادة التلوث بالكادميوم والرصـــاص والنيكـل والنحــاس والزنك والتي مع توالي عمليات الري والمطر تتخلل بيــن حبيبــات التربــة وتصل للمصارف بها خاصة إذا ما أخذنا في الاعتبار أن حوالــي ٢ مليــون طن سنويا تذهب مع مياه الصرف سنويا مسببه لتلوث مياه الصرف والميـــاه الجوفية المستخدمة في الأغراض المنزلية ببعض الأماكن أو المستخدمة فـــي الري بأخرى ، وتزداد درجة تلوث المياه الجوفية بها أكـــثر عندمـــا تكــون بيارات الصرف الصحي في مناطق يرتفع بها كثيراً منسوب المياه الجوفيـــة والمستخدمة في الأغراض المنزلية ( Sanitary domestic uses ).

والبيانات السابقة والتالية تشير لحتمية الاستفادة الجادة من مياه الصـــرف الصحي بعد معالجتها في ري الأراضي الصحراوية الجديدة فمعـــدل النمــو السكاني بمصر (٣%) يشير هو الأخر بدوره لاحتمالية تضاعف عدد السـكان كل خمسة وعشرون عام في حين نجد أن معدل نمو الإنتاج الزراعي ثـــابت أن لم يقل نتيجة استغلال الأراضي الزراعية الخصبة في المباني والمنشـــآت العمرانية ( مصانع - مخازن ....) علاوة على التدهور في خصوبة وإنتاجيــة الأراضي القديمة لسوء عمليات الصرف الزراعي وزيـــادة مســتوى تلوثـــها تدريجيا بنفايات المواد الكيماويات الزراعية (Agro chemicals) ســـواء أكـــانت بقايا مبيدات آفات أو أسمدة كيماوية خاصة بعد التوسع في الزراعة الرأســـية و انتشار الصوب والأنفاق .

وإذا ما أخذنا في الاعتبار في هذا الصدد ما يصب بطول مجـــرى نـــهر النيل من أسوان وحتى القاهرة **سبعة وستون مصب** تتجمـــع بـــها مخلفـــات الأنشطة البشرية والصناعية ( ويبلغ عددها ٢٢ مصـــرف صنـــاعي جملـــة تصرفها ٠,٣ مليار متر مكعب ) والزراعية ويبلغ عددها ٤٥ وحيـــث تبلـــغ جملة مياه الصرف الزراعي في الدلتا والتي تصب بالبحيرات الشمالية ومنـــها للبحر الأبيض المتوسط ١٧,٥ مليار متر مكعب / سنة أي ما يوازي نصـــف حصة مصر من مياه النيل ( وهي مصارف شرق الدلتا : وتحمـــل ٧ مليـــار

متر مكعب يستخدم منها فقط ١٢ % للـــري ، ومصـــارف وســـط الدلتـــا ك وتحمل ٥.٥ مليار متر مكعب ويستخدم منها فقـــط حوالـــي ٢٠% للـــري ، ومصارف غرب الدلتا : وتحمل ٥ مليار متر مكعب ويستخدم منـــها فقـــط للري ١٦% للري ) والتي يمكن إعادة استغلال هذه المياه بعد معالجتـــها و خلطها بمياه الترع أو المياه الجوفية مرة أخرى أو الري بها مباشرة بدلا مـــن إعادة صبها مرة أخرى بفروع النيل فتلوثه . كذلك فمياه الصرف والتي يبلـغ حجمها ٦ مليار متر مكعب سنويا ( وهي توازي حجم مياه خزان أســـوان ) والتي تصرف خلال السدة الشتوية ( بغرض إنتاج الكهرباء والمحافظة علـــي منسوب المياه الملاحي في النيل وفروعه الملاحية ) والتي بإعادة اســـتخدامها في الري أو ري مساحات صحراوية جديدة تساهم في الحـــل الجزئـــي لســـد الفجوة الغذائية بدلا من صرفها بالبحر في النهارية .

مما سبق يتبين لنا أهمية وجود خطة تنتهج أسلوب علمي لإعادة اســـتخدام مياه الصرف الصحي والزراعي بعد معالجتها أولا في اســـتزراع أراضـــي زراعية جديدة تتوائم معا لأفاق التي تتطلع إليـــها وزارة الزراعـــة بمصـــر ولكن قبل ذلك يجب الوقوف على مستوى التلوث بكل مـــن ميـــاه الصـــرف الزراعي والصحي .

### أولا : مستوى التلوث في مياه الصرف الزراعي :

من أبواب الكتاب السابقة يتضح لنا جليا أن مظاهر تلوث الهواء والمـــاء تأخذ الطابع الحاد والمباشر السريع على حياة الإنسان وهو ما حـــدا الـــدول المتقدمة الصناعية على سن القوانين لحماية الهواء والماء من التلـــوث فـــي حين أن تلوث التربة ذو الطابع الغير مباشـــر البطـــيء والممتـــد المفعـــول التراكمي .

ولقد أجريت دراسة على مستوى التلوث بفرعي النيل :

١-فرع رشيد :

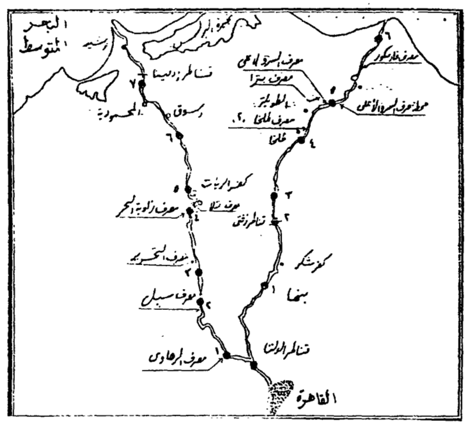
كذلك المصارف التي تصب في مياه الصرف الزراعي وهي مصرف الرهاوي وسبل والتحرير وزاوية البحر وتلا والصودا والمالية ، شكل رقم (١٧-١) .

**٢-فرع دمياط :**

وكذلك المصارف التي تصب فيه مياه الصرف الزراعي وهي مصرف طلخا ٢,١ والتيرا والسروي الأعلى ومحطاته .

كذلك فقد أجريت دراسة أخري على مياه الصرف عند المعدية ( مخرج بحيرة إدكو على البحر الأبيض ) وأيضا عند المكس ( مخرج بحيرة مريوط على البحر المتوسط ) وخليج أبي قير حيث ثبت وجود متبقيات للمبيدات خاصة بمنطقة المعدية ومحطة طلمبات المكس علاوة على احتواء عينات المكس على ملوثات صناعية مثل بارا - كلوروفينول وبنتا كلورفينول بالإضافة لمتبقيات المبيدات الكلورونية فاحتوت عينات مياه خليج أبي قير على المماكن ددد(DDD) وهو ما يعزي لتأثير الظروف الغير هوائية والتي تؤدي لتحول مركب ددت (DDT) إلى ددد (DDD ) كذلك وجدت متبقيات للماكن ددا (DDE) بلغت ٢٦ نانوجرام / لتر بينما كانت الكلوروفينولات أكثر المركبات تواجدا بمنطقة المكس والمعدية خاصة المركب ٤,٢ داى - كلوروفينول .

وأكدت الدارسة وجود متبقيات في عينات الأسماك خاصة مركب الددت ومماكناته ( ددد ، ددا) بدهون الأسماك حيث ترتبط مستوى المتبقيات ارتباطا موجبا مع نسبة المواد الدهنية ، كذلك المشابه جاما لمركب سادس كلوريد البنزين لعينات المكس ( غرب الإسكندرية ) وأبي قير ( شرق الإسكندرية ) حيث كانت المتبقيات تماثل مثيلها بعينات شمال بحر الادرياتيك ولكنها أقل من مثيلتها في بحر إيجه باليونان ، حيث كانت أكثر الأسماك احتواء على كمية أعلى من المتبقيات هي أعلاها نسبة في الدهن ( المياس - البوري - القرموط ، مقارنة بسمك البلطي والمحاريات كأم الخلول ) . كما أن مستوى المتبقيات يقل بالانتقال من غرب الإسكندرية لشرقها .




<u>شكل رقم (١٧-١)</u> : رسم تخطيطي يوضح مصارف الدلتا

وباستعراض المناقشة السابقة يتبين من أول وهلة أهمية معالجة مياه الصرف قبل استخدامها خاصة بعد الوقوف على أهميتها كمصدر مائي يمكن استغلاله جيدا خاصة وأن كمية مياه الصرف الصحي بالقاهرة وحدها تبلغ ٤,٥ مليون متر مكعب / يوم ( أي ما يبلغ ١,٦٥-٢,٨ مليار متر مكعب / سنه ) والتي أمكن استغلالها بعد معالجتها في زراعة ما يقرب من ١٥٠ ألف فدان بمناطق الجبل الأصفر و أبو رواش وجنوب التبين وتوجه باقي كمية المياه لمصارف شرق الدلتا لتخفيف حدة تلوثها .

أما في مدينة الإسكندرية فتبلغ ١,٥ مليون متر مكعب / يوم ( أي ما يبلغ ٥٤٧ مليون متر مكعب / سنة ) والتي يمكن استغلالها بعد معالجتها في زراعة ما يقرب من مساحة تتراوح بين ٥٠-١٠٠ألف فدان غرب النوبارية.

# البـــــاب الثامن عشر

# تلوث المياه الحراري



## التلوث الحراري للمياه :

تقوم بعض المصانع الكبيرة باستخدام المياه لتبريد الآلات والتوربينات في صورة مغلقة حيث تلقيها بعد ذلك في المجاري المائية والبحيرات ، كذلك تقوم محطات القوى الكهربية والنووية والمولدات الكهربية الكبيرة باستخدام الماء في تبريدها مما يؤدي لرفع درجة حرارة الماء تدريجيا فتتأثر الكائنات الحية والتي قد ترتفع لدرجة أعلى من النطاق الأمثل الذي تعيش فيه الكائنات المائية فيحدث خلل بالعديد من العلميات الحيوية والفسيولوجية والتي ربما تؤثر في النهاية على حياتها ، ولهذا تقسم الحيوانات إلى ذوات دم حار ( Warm blooded animals ) كالثدييات و الطيور حيث تظل حرارتها ثابتة مهما اختلفت درجة حرارة الوسط المحيط حيث يتحكم هنا في العمليات الفسيولوجية بجسمها مركز تحكم حراري والذي إذا ما اضطرب فأن الارتفاع أو الانخفاض في الحرارة يؤثر عليها وربما يؤدي بحياتها .

أما الكائنات ذات الدم البارد ( Cold Blooded ) كالأسماك والبرمائيات والزواحف فتتغير درجة حرارتها تبعا للوسط المحيط فارتفاع حرارة الوسط المحيط بها كثيرا فإن حياتها قد تكون معدومة وفي نفس الوقت تقل قابلية المياه لإذابة الأكسجين من الهواء ( فتحتوي على ١٠٠٠ ملل ماء / ٥° م / ٩ ملل أكسجين وبارتفاع الحرارة إلى ٢٠° م يحتوي على ٦ ملل ) فالتكاثر الأمثل للأسماك يكون على درجة حرارة ٥-١٠-٢٠ °م وبارتفاعها عن ذلك ينخفض معدل التكاثر بل نجد أن أسماك السلمون لا تتكاثر و لا يمكن للبيض أن يفقس بارتفاع الحرارة فعملية فقس البيض وكذلك الصغار تتطلب أكسجين بتركيز معين في الماء .

كما يؤدي ارتفاع درجة الحرارة لموت كثير من الهائمات النباتية المائية والتي تعد غذاء رئيسي لكثير من الأسماك كما أن ارتفاعها يؤدي لخلل في التمثيل الضوئي للهائمات وأيضا تؤدي لزيادة معدل تحلل المواد العضوية كأي تفاعل كيميائي يزداد معدله بارتفاع يؤدي إلي اللا حياه بالماء .



# البـــاب التاسع عشر

# قياس دور التحلل المائي
# ومآل السموم والملوثات في البيئات
# المائية الطبيعية

## قياس دور التحلل المائي ومآل السموم في البيئات المائية الطبيعية :

تحتاج دراسة عملية التحلل المائي لأي كمية من جزئيات مركب سام أو ملوث بيئي معطي لنظام معين يتم استكشافه والسيطرة عليه من حيث التركيز المتوقع لكل عملية انتقال أو تحول (Transporting or Transformation) إلى :

- وصف رياضي لكل عملية مآل منفردة لأن مسارات التحليل المائي عديدة ويمكن أن تتنافس على مستوى من تركيز أس أيون الهيدروجين (pH) للنظام البيئي المائي .
- تقدير معدل ثوابت ودلالات لوصف صفات النظام البيئي الذي يعمل على المركب السام أو الملوث البيئي .
- تأثيرات التركيزات المختلفة للمواد المتفاعلة لكل آلية ( ميكانيكية ) تحليل مائي .
- إصاغتهم جميعا ومعا في تعبير عام يتسنى استخدامه لتتبع عمليات التحليل المائي تحت ظروف التفاعل المميزة لهذا النظام البيئي المائي والتي لا يمكن استقراء مثل هذه النتائج لنظام بيئي مائي أخر من هذه البيانات .

وعموما فالعامل الرئيسي والمؤثر على عملية التحلل المائي عند أي درجة حرارة هو أس تركيز أيون الهيدروجين (pH) أو أس تركيز أيون الهيدروكسيل (p OH) .

لذا تستدعي الدراسة قياس ثابت معدل التحلل المائي عند درجة (pH) معينة والتي غالبا ما تتراوح بين ( ٥-٩) ، أن تتم في الماء المقطر

والماء المقطر المؤين والماء الطبيعي ( مياه أنـــهار أو ميــاه عيــون ) لمعرفة أنواع التفاعلات الحادثة بكل منها حيث يكون فـــي العديــد مــن الحالات قياس ثابت معدل التحلل هو كل ما يحتاج إليه خاصة إذا ما كــان كبيرا أو صغيرا جدا والتي قد يمكن الحصول عليها في بعض الأوقـــات من علاقة التركيب الكيميائي بالنشاط ، وهذه العلاقة الخطية للطاقة الحرة ( Linear Free Energy Relationship : LFER ) للتحلل المائي لتتبع الثبات تكون هي الطريقة الملائمة لقياس ثوابت معدل التحلل المائي ولقــد اســتخدمت ميدانيا بكثرة كما طورت لتستخدم كاختبار كاشف أو كمعيار بيئي لتتبــع عوامل التركيز الحيوية مثل معامل التجـــزيء الامتصــاصي الترســبي ( Sediment – Sorption Partition Co efficient ) كعامل التجزيـــئ أوكتــانول / ماء ) ، ثم تقدير سميته للكائنات المائية .

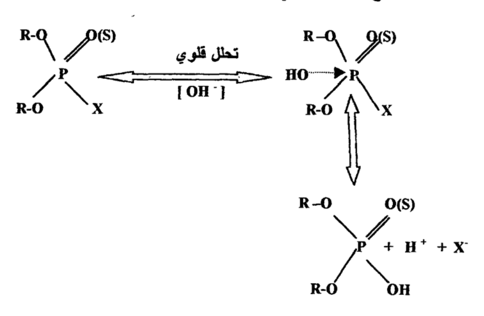
مما سبق نجد أن هناك نوعان من الدراسات والبحوث عـــن ثوابـــت معدل التحلل المائي لتقييم عمليات التحلل المائي لجزيئات مركـــب ســـام ملوث في المياه الطبيعية :

**١-دراسات أولية :**

وهي الدراسة الميكانيكية ( Mechanistic Studied ) حيث يكون الـــهدف منها تحديد الظروف اللازمة لتكوين الرابطـــة أو كســرها وغالبــا مــا تتضمنها كثيرا من البحوث الكيميائية مثل تأثير المذيبات والقوى الأيونيـــة وتأثير الملح والمؤثرات المساعدة لأنواع مختلفة .

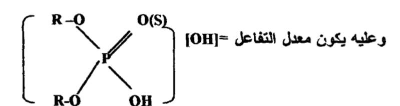
وأهم ما تتميز به هذه الدراسات هو اختيار مـــدى محـــدود مـــن أس تركيز أيون الهيدروجين وهذه الدراسات مـــن المحتمـــل اســتقراؤها أو إدراكها من البيانات المتحصل عليها من ثابت التحلل المائي والذي غالبـــا ما يعبر عنها كدالة لتغيرات مستقلة بالنظام .
وفيما يلي وصف لميكانيكية عملية تحلل مـــائي لجزيئـــات الســموم الفسفورية العضوية نظرا لسعة انتشار اســتخدامها والعوامــل المؤثـــرة عليها:

ويحدث العديد من عمليات التحليل المائي تحت ظـروف لا إنزيمية خاصة بالوسط القلوي وبمعدل يتناسب مباشرة مع قلوية الوسط رغم أن الظروف الحامضية يكون أيون الهيدروكسيل ($OH^-$) المحب للتحلل ، وذلك من خلال تفاعل استبدالي محب للنواة (Nucleophilic ) وذلك بهجوم مجموعة الهيدروكسيل النيوكليوفيلية ($OH^-$) السالبة الشحنة على الأيون الموجب الشحنة وذات الصفات الاليكتروفيلية ( Electrophilic ) المحبة للإلكترونات عند هجوم مجموعة الهيدروكسيل النيوكليوفيلية السالبة الشحنة على سبيل المثال على ذرة الفوسفور بجزيئات مجموعة السموم الفوسفورية العضوية والمكتسبة لشحنة موجبة جزئية ( نتيجة التأثيرات الإليكترونية للمجاميع الساحبة للإليكترونات بالجزيئ ذات تأثير الحثي السالب ( Inductive effect : -I ) مما يتيح للجزيئ حساسية عالية للتحلل المائي وذلك من خلال تفاعل ذو ميكانيكية ثنائية الجزيئي وهنا يتناسب معدل التفاعل مع تركيز مكوني الطرف الأيمن للمعادلة :




ويبدأ التفاعل الأساسي بكسر الرابطة ( P-X ) وتكوين حمض الفوسفوريك المناسب للتركيب .

وعليه يكون معدل التفاعل =[OH]




ويمكن ترتيب المشتقات الحساسة للتحلل المائي تنازليا كما يلي : مشتقات حمض الفوسفوريك > مشتقات حمض الفوسفوثيويك> مشتقات حمض الفوسفوثيونيك >مشتقات حمض الفوسفوداى ثيويك .

وتتراوح نواتج تفاعل التحلل المائي بين نواتج ضعيفة السمية ( فقيرة ) إلى نواتج غير سامة .

ولذا فإن معدل التحلل المائي يقاس بصفات المجاميع المتصلة بذرة الفوسفور فبعض المجاميع تكون أكثر إليكتروفيلية لها تأثير ساحب للإلكترونات (Electron with Drawing effect ) أي التأثير الإيحائي السالب (Inductive effect : I ) والساحب للكثافة الإلكترونية تجاهه وهو الاتجاه المعاكس لذرة الفوسفور مما يجعل ذرة الفوسفور أكثر إيجابية فتحمل شحنة موجبة جزئية $\delta^+$ وتصبح مادة سهلة ومناسبة للهجوم النيوكليوفيللي .

| $(C_2H_5O)\ P(O) \leftarrow COO$ | $(C_2H_2O)_5\ P(O)\ CH_2 \rightarrow NO_2$ |
|---|---|
| **مركب يصعب مهاجمته بمجموعة هيدروكسيل نيوكليوفيلية لوجود مجموعة طاردة للإليكترونات** | **مركب يهاجم بسهولة بمجموعة الهيدروكسيل النيوكليوفيلية لوجود مجموعة ساحبة للإليكترونات** |

في حين أن بعض المجاميع تكون لها صفة دفع الإلكترونات تجاه ذرة الفوسفور حيث يتمتع بتأثير إيجابي موجب (+I) نتيجة كونها طاردة أو مانحة للإليكترونات ويجعل ذرة الفوسفور أكثر كهروسالبة فيفشل هجوم الهيدروكسيل السالبة ( $OH^-$ ) .

لذا نجد أن المالاثيون مونو أكسيد أكثر ثباتا للتحلل المائي بالوسط القلوي عن المركب الأصلي ( مالاثيون ) أي أن حساسية ذرة الفوسفور العضوية للتحلل المائي تعتمد على الطبقة الإليكتروفيلية للمجاميع المتصلة بذرة الفوسفور أيضا :

$CH_3O$, $CH_3O$, P=S, S, CH, $CH_2$, C=O, $OC_2H_5$, O, C=O

مالاثيون مونوأسيد

كذلك فإن الرابطة الزوجية ( P=O ) أكثر كهروسالبية (أكثر اليكتروفيلية ) عن الرابطة الزوجية ( P=S ) لذا تزيد من الحساسية للتحلل وتبلغ ٢٢ ضعف ( ميثيل باراثيون وميثيل باراكسون ) ويسرع ذلك وجود الأحماض الأمينية والفوسفات غير العضوية والأيونات مثل الكلورين والنحاس والموليبدنيوم وأحماض الهيدروكساميك حيث تزيد التحلل فالباراكسون تصل فترة نصف حياته ٩,٢ يوم / ٢٥° م / pH = ١٠ في حين مجموعة الفوسفات -$(C_2H_5O)_2$ P(O) O تصل فترة نصف حياته ٥ بليون يوم / ١٠٠° م / pH = ١٠ فأشار Ramen & Mortland أن تحفيز التحلل المائي للسموم الفوسفورية العضوية ،جدول رقم (١٩-١) في كل من محاليل كلوريد النحاسوز ( $CuCL_2$ ) ونحاس معلق طين المونتموربلونيت وأن التربة العضوية ومعادن الطين والتي ترتبط مع كاتيونات معدنية أكثر قوة عن المونتمورولونت لا يؤدي لتحليل مائي لجزئيات المركب ، وقد وجد أن فترة نصف الحياة ( $t_{0.5}$ ) لأستر الفوسفات أنخفض بمعدل ١٠٠ مرة في وجود تركيزات تتراوح في حدود المليمولر لعدة أحماض أمينية مخلبية وتنخفض بمعدل أكثر من ٣٠٠ لمخلب الهستوين .

جدول رقم (١٩-١) : فترات نصف الحياة لعدة مركبات فوسفورية عضوية

| المركب | t ½ ساعة/٢٥° م / pH ٨ |
|---|---|
| تترا إيثيل بيروفوسفات (TEPP) | ٧٣ |
| DEP | ٢٦٦ |
| ثيولو ديميتون | ١٤٢٠٠ |
| ثيونو ديميتون | ١,٢٥٠٠٠٠ |
| باراثيون | ٢٠٣٠٠٠ |
| باراكسون | ٢٧٢٠٠ |
| ميثيل باراثيون | ٥٠٢٠٠ |

ونتيجة لنوعية التأثير التوصيلي للرابطة الزوجية [P (O)] فهي العامل المحدد لسرعة التفاعل وكذلك أيضا نوعية الاستبدالات الاليكتروفيلية الموجبة الشحنة والمحبة للإليكترونات بعيدا عن الذرة الموجبة فيجعلها أكثر كهروإيجابية ( أي أكثر عرضة لهجوم مجاميع الهيدروكسيل فيزيد ثابت التحلل K) ويصبح المركب أقل ثبات .

وإذا ما أخذنا في الاعتبار التأثيرات ( العوامل ) الفراغية ( Steric effects ) وتأثيرها على التحلل فالمجموعات ذات الحجم الفراغي الكبير والذي يعوق (Hinder ) الاقتراب والاختراق لأيون الهيدروكسيل وهو ما يحدث عند :

- تقصير السلسلة الجانبية .
- أو إحلال سلسلة مستقيمة محل سلسلة متفرعة متماثلة لها في عدد ذرات الكربون .
- أو نتيجة لنوعية الاستبدالات النيوكليوفيلية السالبة الشحنة والمحبة للبروتونات فتطرد الإلكترونات تجاه الذرة أو المركز الموجب الشحنة فيجعلها أكثر كهروسالبية أي أقل عرضة لهجوم مجاميع الهيدروكسيل فيقل ثابت التحلل (K) ويصبح المركب أكثر ثباتا وهذا ما يحدث عند إطالة السلسلة الجانبية أو بإحلال سلسلة متفرعة محل سلسلة مستقيمة

- تماثلها في عدد ذرات الكربون وهو ما ينعكس بدوره على التفاعل مع جزيء الأنزيم البروتيني الكبير .

أما الرابطة ( P – N ) فهي ثابتـــة فـــي الوســـط القلـــوي حيـــث تقـــل الكهروايجابية على ذرات الفوسفور فتحد الإليكترونات الموجـــودة علـــى ذرة النتروجين من ايجابيتها فتصبح الرابطة ذات خـــواص إليكتروســـالبية وأقـــل استعدادا لهجوم الهيدروكسيل والعكس صحيح بالوسط الحامضي أما الوســـط المتعادل فيكون التحلل غير كامل :

$$(CH_3)_2N-P(=O)(OC_2H_5)-C\equiv N \xrightarrow{\text{تحلل مائي في وسط قلوي}} C_2H_5-P(=O)(OH)-N(CH_3)_2 + H-C\equiv N$$

$$(CH_3)_2N-P(=O)(OC_2H_5)-C\equiv N \xrightarrow{\text{تحلل مائي في وسط حامضي}} C_2H_5O-P(=O)(OH)-C\equiv N + (CH_3)_2-N-N$$

$$(CH_3)_2N-P(=O)(OC_2H_5)-C\equiv N \xrightarrow[\text{تحلل غير كامل}]{\text{تحلل مائي في وسط متعادل}} C_2H_5O-P(=O)(NOH)-N(CH_3)_2$$

أما الربطة ( P – x ) فيتوقف ثباتها تجاه عمليات التحليـــل المـــائي علـــى التأثير الإيجابي الحثي السالب ( I - ) والتأثير الفراغي مع الأخذ في الاعتبـــار أن لها بعض الإستثناءات .

٢-دراسات ثانوية :

تتضمن الدراسة لإضافة كمية صغيرة من جزئيات المركـــب الســـام أو الملوث للمياه ثم ملاحظة التغير في التركيز مع الوقت نتيجة عوامل عدة مثـل عامل الذوبان أو عامل الحرارة أو عـــامل أس أيـــون الـــهيدروجين (pH) .... وكلها عوامل تؤثر بطريقة مباشرة أو غير مباشرة على معدل ثـــابت التحلل المائي ويمكن أيضا ملاحظة سلوك المآل مع الوقت تحت تـــأثير هـــذه العوامل وهنا نجد ظواهر متخصصة من الشيق دراستها مثل درجـــة الثبـــات مع مرور الوقت .

وعموما فبالنسبة للتفاعلات الغير متزنة البسيطة : حيث البيانـــات التـــي يحتاج إليها لوصف عملية التحليل المائي الملوث بالمياه العذبة تتكـــون مـــن ثوابت معدل تحلل من الدرجة الأولى أو الثانية للحمض ($K_H$ : Ka) أو القاعدة ($K_{OH}$ : $K_b$) والمسار الطبيعي المتعادل للماء ($K_{H2O}$) :

$$[P_1][OH^-]K_{OH} + K_{H2O} + [H^+]K_H = dt \div K_{(obs)}$$

حيث $[P_1]$ : هي كمية تركيز الملوث المحلل مائيا.

ويكون ثابت المعدل العكسي عند أس تركيز أيـــون هيدروجيـــن (pH) معين هو :

$$[OH^-]K_{OH} + K_{H2O} + [H^+]K_H = K_{(obs)}$$

حيث أن قيم $K_{(obs)}$ عند أس تركيز أيون هيدروجيـــن (pH) أكـــبر مـــن ٥ وحتى ٩ يحتاج إليها فيحصل عليها من مسارين هما :

١-هو ضبط قيمة أس تركيز أيون الهيدروجين (pH ) بفرض أن جـــهد كــل عملية من العمليات الثلاثة مماثل حتى يتمكن من دراسة مستقلة لكل واحـــدة لتقدير ثابت معدل التحلل وهنا تستخدم المعادلة الأخيرة :

$$[OH] K_{OH} + K_{H2O} + [H^+] K_H = K_{(obs)}$$

حيث تتميز هذه الطريقة :

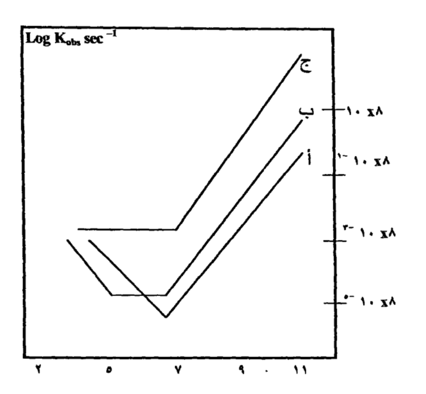
- بإمكانية قياس ثوابت معدل التحلل في وقت مبكــر باختبــار مناســب لدرجة أس تركيز أيون الهيدروجين .
- تقدير $K_{(abs)}$على مدى واســـع مـــن مســـتويات أس تركــيز أيـــون الهيدروجين ( pH : من ٥-٩ ) .

٢-تقدير ثابت معدل الاختفاء عند درجات عديـــدة مـــن أس تركــيز أيـــون الهيدروجين فوق المدى ٥-٩ ثم توقع هذه النتائج لوغاريتميا في مقابل قيـــم أس تركيز أيون الهيدروجين (pH) وتمتاز هذه الطريقة بأنها :

- وتمد هذه الطريقة ببروفيل عن معدل أس تركيز أيون الـــهيدروجين (pH) الممكن استخدامه بالرسم لاستقراء قيم أخرى للثابت عن قيـــم أس تركيز أيون الهيدروجين (pH) فوق هذا المدى شكل رقم (١٩-١) .

- كما تمتاز هذه الطريقة بأنها لا تحتاج لمعرفة ســـابقة كمـــا توضـــح التفاعلات الأكثر تعقيدا ولكن يعاب عليها النقص فـــي مقـــدرة التحكـــم لفترات من الوقت للتفاعل أكثر من تغيرات درجة الحرارة .

وبالحصول على التعبير الرياضي الكمي والذي يصف عملية التحليـــل المائي من الدراسات المعملية ، فمن الضروري شرح هذا التعبـــير وإدراكـــه في المياه الطبيعية والتي تسمح بالمقارنة المباشرة أو الغـــير مباشـــرة بتتبـــع وقياس قيم K(abs) .




<u>شكل رقم (١٩-١)</u> : بروفيل معدل أس تركيز أيون الهيدروجين (pH) لثلاثة أسترات كربوكسيلية لها نشاطات مختلفة .

في الدراسة الميدانية فإن المركب السام يضاف للنظام البيئي ثم تمت السيطرة على التركيز وقياسه مع الوقت ولكن للأسف لا يمكن وضع استنتاجات دقيقة لأن قيمة K(obs) غالبا ما تكون لثابت معدل اختفاء أو انهيار في المعادلة من الدرجة الأولى بجانب مساهمات عمليات أخرى بجانب التحليل المائي وأثرها على التركيز [ P ] لذا فثابت معدل الانهيار $K_{(obs)}$: لا يمكن مقارنته مع القيمة المتبعة .

ويمكن في هذا المجال إحضار عينات مياه طبيعية للمعمل ( عينات مياه - أنهار - عيون - آبار جوفية ٠٠٠ ) ثم تنفذ فيها دراسة التحليل المائي ثم

مقارنة نتائجها بالنتائج المتحصل عليها من مياه مقطرة ، وبالرغم من أن هـذه الطريقة غالبا ما تستخدم أو تتتبع ولكن تنتقد بأنها غير واقعية .

أو أن تختار بعض المركبات المعزولة من المياه الطبيعية والمؤثرة علـى معدل التحليل المائي وذلك بغرض دراسة تأثيرها وتقييمه كدالة للتركـيزات من هذه المركبات المعزولة في الماء بالمعمل ، ومن الضروري هنا في هـذا الصدد أن تمد بتعبير حركي للتحكم من عمل اسـتقراء عليـها للتركـيزات الموجودة في البيئة .

وعلية فالعديد من الأمثلة المتاحة تمد بوصف عن سلوك التحليل المـائي لكنها عموما تحـول دون أي مقارنة كمية بين قيمة K(obs) المتتبعة ومثيلتـها الملاحظة في المياه الطبيعية . في بعض المراحل فـإن نتـائج مثـل هـذه الدراسات تؤول أو تفسر لتعضد وتدعم معدل سرعة أو معدل تأخير عمليـة التحليل المائي .

وتهدف العديد من الدراسات المائية الميدانية لتقييم الثبات الكيميائي وعـادة ما تتم بمقارنة النتائج المعملية بالنتائج الميدانية عند تركيزات مختلفة من هـذه المركبات وعلى مستويات مختلفة من أس تركيز أيـون الـهيدروجين (pH) وهنا يظهر انهيار لجزئيات هذه المواد السامة أو الملوثات البيئية السامة فـي البيئات المائية الطبيعية أسرع في معدلها عما في حالة استخدام المياه المقطرة حيث أنه في البيئات المائية الطبيعية يوجد بجانب التحلـل المـائي عمليـات أخرى لم تؤخذ في الحسبان مثل عمليات :

- تحلل كيمائي .
- تحلل حيوي .
- تحلل ضوئي .
- عمليات امتصاص وعمليات إدمصاص .

لهذا يتم استخدام نماذج للأنظمة البيئية المائية المصنعة لدراسة إحدى هذه العوامل أو ضم عامل لعامل أخر أو لعاملين ودراسـتهما معـا فـي

المكونات البيئية لمعرفة عمليات مآل وانتقال جزئيات هذه السموم ، فعند دراسة التحليل المائي لمتبقيات مركب الكاربايل الكرباماتي العضوي في نظام بيئة مياه بحرية / ترسبات وجدت أن فترة نصف الحياة له ( $t_{0.5}$ ) في المياه البحرية حيث أس تركيز أيون الهيدروجين (pH ) لها : ٨ / ٨ °م هي ٣٨ يوم حيث كان :

- معدل ثابت التحليل المائي القلوي لها من الدرجة الثانية : ويساوي ٢,١ × ١٠-٣ مول -١ ث-١ .
- وكان ثابت معدل التحليل المائي في المياه المقطرة أيضا من الدرجة الثانية ويساوي ٠,٤ مول-١ث-١ .
- بينما زادت فترة بقاء متبقيات الكاربارايل في وجود الترسبات البحرية لامتصاصة وإدمصاص جزيئاته عليها .

وفي هذا الصدد من الأهمية بمكان الأخذ في الاعتبار أهمية وجود معادن اللامسة للتفاعل ( المحفزة ) وأثرها في تحفيز عملية التحليل المائي خاصة في وجود تركيزات منخفضة منه فأيون النحاس وبتركيزات منخفضة تصل ال ١٠^-٦ مولر أدت لتحفيز عملية التحليل المائي للعديد من الأسترات الفوسفورية العضوية .

كذلك فإن المواد العضوية والناتجة طبيعيا في البيئة المائية والمتكونة في المياه العذبة يمكنها تحفيز تفاعل التحليل المائي لعدة مركبات عضوية سامة مثل العوالق ( الهائمات ) والأجزاء العضوية كهيومات الصوديوم بتركيز الأسترات الأليفاتية مثل مركب ٢,٤ د (2.4 -D) ومركب ٢,٤,٥ - ت ( 2.4.5 -T ) في حدود ثلاثة أضعاف بالمقارنة بالقيمة الملاحظة لثابت معدل الاختفاء ويرجع ذلك لعاملي الامتصاص والذوبان بجانب عامل التحليل المائي كذلك أمكن تحفيز عملية التحليل المائي باستخدام حمض الهيوميك مع مركب الأترازين بالماء المقطر وثلاث تركيزات من حمض الهيوميك والتي تتراوح بين ٥-٤٠ ملليجرام / لتر ماء وعلى أس تركيز أيون الهيدروجين ٤ حيث كانت النتائج التي تم توقيعها كفترات نصف الحياة ( $t_{0.5}$ ) في مقابل تركيزات حمض الهيوميك غير خطية وباستبدال حمض الهيوميك كمحفز بحمض الخليك كانت

العلاقة خطية حيث مكان معدل التحفيز لحمض الخليك هو ٣×١٠^-٤ مـول^-١ ث^-١ وهو تفاعل بطيء .

كما تم تحفيز تفاعل التحليل المـــائي لجزئيـــات مركـــب الأترازيـــن بحمض الفولفيك وبتركيزات تتراوح بين ٠,٥-٥ ملليجـــرام / لـــتر ميـــاه حيث كان ثابت معدل التحليل المائي من الدرجة الأولى الكاذب والمقـــدر كدالة لقيمة أس تركيز أيون الهيدروجين (pH) والمتراوح بيـــن ٢,٩-٧,٦ والذي أعطى علاقة غير خطية وربما يعزي ذلك لكون ميكانيكية التحليل المائي للمعقد المتكون : أترازين - حمض - تحفيز فالتفـــاعل ليـــس مـــن الدرجة الأولي لأس تركير أيون الهيدروجين والذي يقـــترح فيـــه وجـــود خطوة إتزان تسبق الخطوة المحددة لهذا التفاعل .

وتستخدم العلاقة الخطية للطاقة الحرة ( LFER ) كأداة قيمة لتتبع ثـــابت المعدل المستخدم في قياس مآل الملوث في الأنظمة البيئية المائية لأعطـــاء قياس لهذه الثوابت عندما تكون قيم التجربة ليست في المتاح لتقييم النشـــاط التحليلي لبعض الأقسام من المركبات ففي بعض الحالات يمكن التخميـــن عما إذا كان المركب يسلك مسار التحليل المائي فـــي بيئـــة حامضيـــة أو قاعدية بناء علي المجاميع الدالة .

# الباب العشرون

# التوزيع التجزيئي
# للترسبات والكائنات الحية



## التوزيع التجزيئي للترسبات والكائنات الحية

**( Partitioning to Sediments & Biota)**

تحتوي معظم المياه الطبيعية على كميات متفاوتة من الجسيمات العالقة الحيوية واللا حيوية الأصل وبهذه الجسيمات بالأنهار وبعض البحيرات كلها لا حيوية (Terrigenous ) كالرمال والسلت والكلاى والمنشقة من التربة أثناء سريان المياه على سطحها (Run off ) / أما بالمحيطات فالجسيمات العالقة كائنات حية ويبلغ تركيزها ١٠^-٢ ملليجرام / لتر وقد تصل في بعض الأحيان ١٠^٤ ملليجرام / لتر .

وتؤثر هذه الجسيمات في عمليات التحلل الضوئي للملوثات المائية بعدة مسارات :

- في المحيطات أو أجسام المياه الداخلية المعكرة وذات البلانكتون النباتي العالق والترسبات فهي المسئولة أولا عن تضعيف الضوء .

- بعثرة الضوء ( Light Scattering ) بالجسيمات والتي تميل إلى الإشعاع البؤري لأسفل ( Down – welling ) أكثر منها عن الانتشار وحيث تعضد دالة التوزيع ، فمتوسط ثابت معدل التحليل الضوئي يكون أكبر في المياه العكرة عن المياه الغير عكرة والتي لها نفس معامل التضعيف .

- التجزيئي بين الترسبات العالقة والكائنات الحية تؤدي لتغير النشاط الضوئي ففي المياه الداخلية فإن التجزيئي خلال الترسبات القاعية والتي تحمي الملوثات من الضوء تحت المائي وهو ما يؤثر على معدل التحليل الضوئي .

## النشاط الضوئي على الجسيمات العالقة ( Photo reactivity ) :

### ١-الترسبات ( Sediments ) :

تظهر جزيئات المركبات الملوثة بالأجسام المائية ميول متفاوتة للتجزيء خلال كل من الترسبات والكتلة الحية (Biota) والتجزيء ظاهرة عكسية تقيم كميا في صورة معدل اتزان يسمى بمعامل التجزيئي (Kp) :
ومعامل التجزيء : هو النسبة بين تركيز هذه الجزيئات السامة في الترسبات لتركيزها في الماء كما تعتبر الترسبات هي المخزن الذي تنطلق منه متبقيات السموم البيئية للمياه ومنها للكتلة الحية (Biomass) كالأسماك والمحاريات لذا فمن الأهمية بمكان في هذا الصدد رصد وتتبع متبقياتها على الرسوبيات خاصة أمام الشواطيء ( فكانت رسوبيات منطقة أبي قير بالإسكندرية تحتوي على تركيزات عالية من البيفينولات عديدة الكلور(PCB) ومشتقات مركب الددت (DDT) تليها منطقة المعدية ثم المكس حيث ترتبط هذه المركبات ارتباطا موجبا مع المادة العضوية بها حيث تبلغ مستوى متبقياتهما ( ٢٠٨ ، ٢٧٧ جزء في المليون ) وهي أعلى نسبة في حوض البحر الأبيض المتوسط بعد خليج أثينا .

حيث قيمة هذه الجزئيات الكيماوية الذائبة بالماء بمخلوط الترسبات المائية $= (Kpb+1)^{-1}$

حيث P هي معدل الترسب بالماء . وأهمية تعظيم (magnitude) قيمة Kp يعتمد على كلا من المركب وطبيعة الترسبات .

وبإفتراض ترسب ما لجزئيات كيماوية مختلفة فإن معدل الترسيب بالماء يرتبط عكسيا بذوبانيتة في الماء ويرتبط مباشرة بمعامل التجزيئي (Kp) أوكتانول / ماء . فإذا كانت جزيئات المركب غير أيونية فإن معدل ترسبا في تربة طميية مختلفة وترسبات سلتية الحجم تتناسب مع كمية المحتوى العضوي للترسب والامتصاص واللاإمتصاص ونظرا لأنها عمليات سريعة ولهذا يقام الإتزان سريعا بمجرد انتقال جزئيات المركب .

وبفرض تبادل ترسب مائي ( Sediment – Water exchange ) سريع له معامل تجزيئي معروف والتركيزات المترسبة تم حسابها وأن جزئيات المركب هيدروفوبية فإنها تذوب ولا تمتص بأعمدة الماء للأنهار والبحيرات والجزء الممكن إدراكه وتقديره منها فقط عند تركيزات مترسبة عالية لحدوث تضعيف كامل بالضوء خلال عدة سنتمترات قيمة لكل من تركيز المعلق والمترسب وغالبا ما يكون التحلل الضوئي على الترسبات غير هام . كذلك فأن جزء من الجزئيات الهيدروفوبية القوية تتوزع تجزيئيا بإدمصاصها على الترسبات والذي يكون بطيئا عما في حالة الجزيئات العضوية وهو ما يشير بأن جزء معنوي من الملوثات الهيدروفوبية سوف تمتص خلال الترسبات العالقة في البيئات المائية و التي تسمح بنفاذ حقيقي للضوء .

## ٢-الكتلة الحية : Biota

كالطحالب والبكتريا المكونة لكتلة (bulk) الجسيمات العالقة بالمحيطات وكثير من البحيرات والتي تتراكم بها الجزئيات الغير قطبية بالبكتريا من خلال عملية اتزان عكسي سريعة ولكن غير معروف شيء عن النشاط الضوئي للجزئيات الممتصة على البكتريا .

وتمتص الطحالب ضوء الشمس كثيرا عن البكتريا ولهذا فالمرجع أن التحولات الضوء كيميائية المباشرة للملوثات الممتصة في البحر سوف تحدث بصفة رئيسية ( سائدة) على الطحالب فالطحالب قادرة على توسط التحولات الضوء كيميائية للملوثات والتي لا تتضمن تفاعلات تخليق ضوئي بواسطة بيئة نامية أو مواد ذائبة تتفرد من الطحالب . وبافتراض أن التفاعلات تتضمن امتصاص الجزئيات بالطحالب والتي تصور على أنها :

- عملية سلبية ( كالامتصاص بالترسبات ) والممكن تقديرها كميا بمعامل التجزيئي .
- أو أنها عملية امتصاص عكسية وأن معدل الترسب (K p) للطحالب ربما يرتبط مع معامل التجزيئي : أوكتانول /ماء وبمعرفة معامل

التجزيئي والتركيزات بالطحالب الموجودة في الماء أمكن تقدير التركـيزات الصغيرة للمركب في كتلة الماء والممتص بالطحالب وعليــه فــإن معــدل ثوابت التحولات الضوئية على الطحالب أكبر من عمليات التحلل الضوئـــي في الماء لأن الطحالب تؤثر بدورها على معدل التحلل الضوئي في النظام.

**٣-التجزيئي للمترسبات القاعية (Partitioning to bottom Sediments) :**

وجدت العديد من الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقـات ( Poly cyclic Aromatic Hydrocarbons : POH ) وكذلك البيفينولات عديدة الكلور (PCBs) بالترسبات القاعية للبحيرات والأنهار فهي بمثابة بالوعة دائمة (Sink) لــهذه الملوثات وأن عملية امتصاصها تكون عكسية علـــى الأقــل مــع الملوثـــات العضوية الغير أيونية .

فالكتلة الحية بأعمدة المياه تتلوث بالملوثات بنفاذها فـــلا يعتقــد أن هــذا المسار ( النفاذ) نتيجة التضخم الحيــوي (Biomagnification) كمــا بالسلاســل الغذائية ولكنه أخذ مباشر لجزئيات السم المنفردة من الترسبات القاعية لأعمدة الماء .

والعوامل المؤثرة على تبادل الأعمدة المترسبة القاعية ( Bottom Sediment Water ) غير مفهومة تماما فالبروفيل الرأسي للنيوكليوتيدات تشــير لاختــلاط الطبقة العلوية والحادث أساسا لحركة القاعيـــات الكبــيرة ( macrobenthos ) بالبحيرات فالخلط يمكنه تحريك الجزئيات من الأعمـــاق بالترســبات إلـــى السطح حيث يحدث التبادل (exchange ) مع المياه الراكدة .
والطبقة المخلوطة في الترسيب يمكنها أن تمتد حتى ١٢ سم بينما أعمــاق الطبقات المختلفة تكون في حدود ٥ سم أو أقل وهو أكثر ملاحظة بــالبحيرات بل قد تصل لعدة ملليمترات بالبحيرات والأنهار .

ودرس (Burns) سلوك جزئيات مركب سام بـــإنموذج أو موديــل تحــت الظروف البيئية لشرح تأثيرات الامتصاص على سلوك المركبـــات النشــطة كيميائيا مع افتراض العمق ٢ متر وتم حساب فترات نصف الحيـــاة كدالـــة

لثابت معدل الترسب ( Kp ) لبعض الحالات التي يحدث بها تحلل مائي أو الحالات التي لا يحدث بها ففي الحالة التي لا يحدث فيها تحلل ضوئي فان الاقتراح بأن العملية الوحيدة التي تحدث هي فق المركب من النظام .

**٤-دور معامل التوزيع التجزيئي في السمية :**

لوحظت علاقة بين معامل التوزيع التجزيئي في زيت الزيتون/ماء ( P ) والفعل المخدر(Narcotic action ) لعدد من المركبات العضوية على كثير من الكائنات الحية خاصة أفراخ الضفادع ( Tad poles ) .

لو $\frac{١}{٢}$ ( التركيز المؤثر المعطى تأثير مخدر ) = ٠,٩٤ لو P + ٠,٨٧

حيث كان معامل الارتباط ( r ) لهذه الدراسة ٠,٩٧١( الانحراف المعياري S : ٠,٢٨٠ وعدد البيانات ٥١ ) وهو ما يشير إلى أن معامل التوزيع العالي يكون الأعلى وفي السمية ويعطي علاقة خطية تستمر للنهاية.

ولكن نجد بنهاية الأمر أنه بزيادة قيمة لو P فأن النشاط يبدأ في التضاؤل (Fall off ) وتصبح المعادلة السابقة كما يلي :

**لو ½ عامل التركيز = ٠,٥٤ لو P + ٠,١٢ "معادلة ليست جيدة الارتباط" .**
**( Bioconc . Factor )**

حيث كان معامل الارتباط ( r ) لهذه التركيزات = ٩٤٨ ( الانحراف المعياري S : ٠,٣٤٢ وعدد النقط ٨ ) .

وكلا المعادلتين تشير بأن الزيادة في الهيدروفوبية (Hydrophobicity ) للمركبات تعطي زيادة في السمية في السوائل البيئية وهو بدورة لصلة ارتباط بين تفاعل أنواع الأنظمة وتداخلها مع المركبات العضوية في البيئات السائلة وعمليات التوزيع التجزيئي ، ولتحليل هذه التداخلات فإن :

معايير الهيدروفوبية : لو ( P ) ، π ، f يجب الإلمام بها ودراستها .

لو (P) : معيار إضافي متآلف (Additive Constitutive) وهو ما يعني إمكانية تقدير قيم (P) للعديد من المركبات وبدون القياس الفعلي لها وهو ما يمكن شرحه بالمعيار π حيث على سبيل المثال :

$$\pi\alpha = \text{لو } P_X - \text{لو } P_H P_X = ٢,٨٤ - ٢,١٣ = ٠,٧١$$

حيث تختلف قيم π من نظام لأخر ويفترض ثباتها بالأنظمة المتماثلة .

فعلى سبيل المثال : معامل التوزيع التجزيئي للمركب -٢ أسيتيل أمينو فلورسين يحسب كالتالي :

$$\pi = \text{لو } P \left[ \text{(NH-CO-CH}_3\text{ fluorene)} \right] - \text{لو} \left[ \text{(fluorene)} \right]$$

NH-CO-CH3

٢-أسيتيل
أمينو فلورسين = ٤,١٨ - ٠,٩٧ = ٣,٢١

فإذا كان هناك أثنين أو أكثر من الاستبدالات فعلى الأقل إحداهما له تأثير إلكتروني قوي ويوضع هذا الاستبدال بالحلقة فأن الطريقة السابقة ستكون خطأ بحوالي ٠,٥ - ١,٠ وحدة لوغاريتم .

## دور الهيدروفوبية في حجز الكيماويات بالبروتينيات والمواد الأخرى :

**( Hydrophobicity role in sequestering of chemicals by Proteins and other materials )**

يعد تفاعل المواد الهيدروفوبية مع البروتينيات عن الليبيدات في الأغشية إحدي ميكانيكيات النشاط السام وهي تماثل ما يحدث عند حجز الأغشية للمركبات العضوية الليبوفيلية وهو ما تشرحه المعادلتين التاليتين والتي تعبر عن ارتباط المركبات مع ألبيومين السيرم البقري أما ارتباطها مع الهيموجلوبين البقري فكانت :

لو ١/C = ٠,٦٧ لو P + ٢,٦ ٠٠٠٠ ( n = ٢٥ ، r =٠,٩٤٥ ، S = ٠,٢٤٤ )
لو ١/C = ٠,٦٧ لو P + ١,٩٦ ٠٠٠ ( n = ١٧ ، r =٠,٩٤١ ، S = ٠,١٦٣ )

حيث : C : هي التركيز المولاري للمركب المرتبط والذي يعطي معقد ١:١ مرتبط ببروتين .

وهذه النتائج توضح أن البروتين المرتبط يتكون من جزئيات مختلفة ومتنوعة في نسبة معامل التجزئي لهما في الأوكتانول / ماء وهذا يعني أنه بمجرد دخول المركبات العضوية للكائنات الحية فإنها ترتبط مباشرة ببروتينيات مختلفة .



# الباب الحادي والعشرون

## قياس التطاير
## ومعدلات انتشار أعمدة السموم
## والملوثات البيئية الكارهة للماء
## ( الهيدروفوبية )



## قياس التطاير ومعدلات إنتشار أعمدة السموم والملوثات البيئية الكارهة للماء

**(Estimating Volatilization & Water Column Diffusion rates of Hydrophopic Pollutants)**

يعتمد التحكم الناجح في الأنشطة البيئية المحتوية على مركبات سامة على مقدرة التقدير الكمي للديناميكيات البيئية ( الحركية ) للمركب .

وربما يعد التطاير من كتلة المياه مسار بيئي معنوي ربما يؤثر بدوره على التعرض وسنتعرض هنا لإختبار تقنيات تطاير السموم ووصف عملياتها وكذلك الوصف الرياضي المعبر عنها وتعريف أهم الطرق لتتبعها مع الاقتراحات المعملية والميدانية للتقنيات اللازمة للحصول منها على النتائج التي يحتاج إليها .

### ١-تقنيات تبادل الهواء – ماء :

إن انتقال مركب ما من أعماق بحيرة أو مترسب ما يتضمن عدة مراحل متعاقبة ولكل منها معدل وسرعة انتشار أو بقاء وبافتراض أن المعدل الكلي والمتحكم بأي من المراحل التالية تكون سرعته منخفضة (أي المراحل ذات الثبات أو البقاء) :

١-مرحلة الإنفراد من الترسبات .
٢-مرحلة الإنتشار خلال الطبقة السفلية للماء .
٣-مرح الإنتشار خلال الثرموكلين .
٤-مرحلة الإنتشار خلال الطبقة العلوية للماء لقرب السطح وبعمق متر .
٥-مرحلة الإنتشار للسطح خلال السطح السائل .
٦-مرحلة الإنتقال عبر السطوح المتدخلة .
٧-مرحلة الإنتشار من الفيلم الجوي لكتلة الغلاف الجوي .

وبعض هذه المراحل يمكن التعبير عنها رياضيا ولكن يكون تتبع معدلاتها مع الدقة المعقولة بعيد شيء ما .

وبالنسبة للأنهار فالانتشار من قاعدتها لسطحها غالبا ما يكون سريع لتفاعل التيارات النهرية مع القاعدة والمقارنة الأساسية ربما تكمن تحت السطح .

أما بالنسبة للبحيرات الضحلة فإن الانتشار للسطح البيني خلال السطح السائل ( Stangnant film ) ثم الانتشار خلال فيلم الهواء الجوي لكتلة الجو يتحكما في عمليات انتشار وانتقال المواد العضوية طالما أنها أبطأ من الانتشار الرأسي خلال الطبقة العلوية للماء (السطحية) ومن هنا يتحكموا في كيف تستنزف سرعة المياه السطحية المركب السام أو الملوث البيئي .

وهناك ميكانيكية أخرى لا تعتمد على الانتشار وهي الانتقال عبر السطوح البينية بمساعدة حركة كتلة الماء كذلك فيمكن لفقاقيع الهواء المتصاعدة خاصة من عمليات الهدم اللاهوائي حمل هذه المواد مباشرة للسطح كذلك القطرات المائية المندفعة للجو من انفجار الفقاقيع (Bursting bubblers) أو الموجات المتجطمة ربما تحمل ملوثات ذائبة معها .

كذلك أيضا ترسب المطر والثلج والجسيمات الصلبة الخاصة تعد طريقة معنوية لترسب أو لإعادة ترسب هذه الملوثات من الجو .

وربما تطفو الملوثات على السطح أو تغوص خلال أعمدة الماء بمساعدة كتلة الكائنات الحية أو الميتة أو الأجسام المعدنية أو المواد البرازية وكل هذه العمليات تؤهل التعريف الكمي والتوزيع الممكن قياس نسبة انتشاره .

٢-الطريقـــة التقليديـــة ثنائيـــة المقاومـــة (Conventional Two-Resistance Approach) :

أن الطريقة التقليدية للتقدير الكمي لتبادل الانتشـــار هـــــواء- مـــــاء : باستخدام موديل أو إنموذج ( Whitman ) ثنائي المقاومة للتعبير عن الســـريان الكلي : أي معاملات انتقال الكتلة السائلة والغازية ( $K_G$ ، $K_L$ ) وثـــابت قانون هنري (H) :

معدل سريان المادة ( N ) =

$$(H \div P - C) K_{OL} = [RT \div (P - CH)] K_{OG}$$

حيث : $1 \div 1 = K_{OG} = 1/K_G + (H \div RTK_L)$

$$HK_G / RT + K_L / 1 = K_{OL} / 1$$

$$RT \div K_{OGH} = K_{OL}$$

وعليه فأساسيات قياس السريان هي $K_G$ , $K_L$ , K

ويسمي المقطع التالي بالمقاومة الأساسية

$$RTK_L \div H \quad , K_G \div 1$$

وتكون مقاومة المحلول ( أو الماء ) هي :

$$H\ K_G \div RTK_L$$

حيث :

$K_G$ =٣٠٠ سم / ساعة

$K_L$ =٢٠ سم / ساعة

$K_G \div K_L$ = ١٠٠ ~ ١٥٠

RT =٠.٠٢٤ سم٣ ذرة / حجم مول

ونسبة مقاومة المحلول للغاز = $RTK_L / HK_G = 6000 . H$

وحدة(H ذرة م٣/ حجم مول)=نسبة الضغط البخاري÷ذوبانية المحلول(حجم مول/م٣) .

وعليه تكون :

أ- المواد المذابة ذات ثابت هنري (H) > ١٠^-٣ كالبنزين والالكانـــات حيـــث مقاومة الطور السائل تكون سائدة .

ب- المواد المذابة ذات ثابت هنري (H) > ١٠^-٤ مثل ثاني أكسيد الكـــبريت والالكانات حيث مقاومة الطور الغازي تكون سائدة .

ج- المواد المذابة ذات ثابت هنري (H) المتوسط بينهما مثل ددت تكـــون كلتا المقاومتين سائدتين ( مسيطرتين ) لـــذا فمـــن المـــهم تقديـــر (H) لتعريف أيهما المسيطر .

د- وعندما تكون (H) عالية وقيمة P تقترب مـــن الصفـــر فـــإن المعادلـــة تختصر إلى $C.K_L = N$ .

حيث لا يعتمد معدل التطاير على قيمة (H) ويكون المتحكم في المعـــدل الكلى هو الانتشار البطيء خلال الطبقة السائلة قرب السطح لذا فإن الخطـــوة التالية للتطاير والذي معدلها يعتمد على قيمة (H) تكون سريعة نسبيا وهـــي غير هامة .

### ٣-طريقة النشاط :( Fugacity method )

عند الأخذ في الاعتبار تعقيد عمليات الإنتقال والمتضمنـــة العديـــد مـــن المقاومات فإنه من الأكثر ملائمة إحلال طريقة النشاط ( الفيوجاستي) محـــل التركيز وهنا تعتبر العمليات الكلية كالإنتشار خلال سلسلة مـــن الحجـــيرات (Compartments) لكل من مقاومة حجرة الترسبات بالطبقة الســفلية للمـــاء والسائل أو الغاز قرب السطح المتبقي في أي طور أو حجيرة فـــإن انتشـــار الكتلة تختلف لاختلاف التركيز وهنا يستخدم قانون فيك للانتشار ( FicksLow) بين الأطوار عند اتزان التركيزات المختلفة فالأكسيجين في حالة اتزان بيـــن

الهواء والماء مثلا ويكون تركيزه في حدود ٠,٣ جم مول / م٣ في الماء و ٨,٠ جم مول / م٣ في الهواء .

وقد يعبر عن الاتزان التجزيئي بمعادلة جهد المادة الكيميائية ( الفيوجاستي ) للمادة في كل طور ولكن للأسف فجهد المادة الكيميائية فكرة صعبة للتمسك بها أو استخدامها لذا يفضل استخدام الفيوجاستي كمفهوم نشط ولها ميزتان في العمل البيئي :

- لها وحدات ضغط جوي يمكن إعزائها لضغط أو ميل للهروب للمادة من طورما .
- تحت العديد من الظروف البيئية فالفيوجاستي ( النشاط ) تكون ذات علاقة خطية متناسبة مع التركيز وهنا يكون للوغاريتم الجهد الكيميائي علاقة بها .

من المهم أن يكون التركيز أكبر من الفيوجاستي ولذا تكون هناك علاقة خطية بسيطة بين الفيوجاستي ( f ) والتركيز(c) والمتناسبين بثابت (F) :

النشاط ( f ) = f(C) ( جوي ا جم مول / م٣ / م٥ )

حيث قيم (F) تعتمد على الحرارة وطبيعة المادة والوسط الموجودة فيه التركيز والمعنوية الضعيفة للثابت (F) في كونها تقدير كمي للميل للهروب وبوحدات التركيز :

فعندما تكون قيمة (F) : كبيرة فإن التركيز يبذل نشاط كبير .

و عندما تكون قيمة (F) :صغيرة فإن التركيز يبذل نشاط ضعيف

**والنتيجة هي :**

أن انتشار الملوث يميل للتراكم في طبقات أو مناطق ذات قيم منخفضة للثابت (F) والتي تكون فيها التركيزات العالية للملوث محتملة فعلى سبيل المثال :

قيمة الثابت (F) لملوث في الماء على درجة الحرارة الطبيعيـــة هـــي ٠,٦٧ جوي / جم مول / م٣ .

بينما قيمة الثابت (F) لملوث في الهواء على درجة الحرارة الطبيعيـــة هـــي ٠,٠٢٤ جوي / جم مول / م٣ .

وتكون النتيجة أنه يجتاز أو يتخذ تركيزه العالي في الـــهواء عـــن المـــاء بعامل هو ٢٧ ( نسبة قيمة F ) .

ومن الضروري تطوير مقدرة قيمة (F) المحسوبة لمادة متطـــايرة لكـــل الأطوار المناسبة وهو ما يثبت أنها بسيطة جدا ليست محددة للطور الموجـــود المتزن .

- الطور البخاري :الجوي:

Y =F ( الكسر المولى ) . φ( معامل النشاط ) • $P_T$ ( الضغط الكلي – الجوي ) = P

ويكافىء النشاط في غالبية الحالات الضغط الجوي وهذه المعادلة تفـــترض وجود المذاب في صورة غازية وليس معه أي جسيمات وعليه يكون :

C ( التركيزجم مول ) =V÷n= P÷RT = f ÷RT =f ÷F

حيث تكون :

F للبخار=RT = ٢٤ جوي / لتر/ جم مول = ٠,٠٢٤ م٣ جوي / جم مول.
حيث لا تعتمد F على طبيعة المذاب أو تركيب البخار .

- الطور المائي ( Water phase ) :

وفيه تكون f = x y Os حيث :
x = هي الكسر المولي

Ps = هي الضغط البخاري للمذاب السائل النقي .
y = هي معامل النشاط للطور السائل طبقا لقانون راؤلت (Raoult ) وليس هنري (H) .

فعندما تكون X هي الوحدة وكذلك معامل النشاط γ فأن قيمة f تصبح الضغط البخاري للمكون النقي . ففي حالة المواد الغير متأنية يزداد معامل النشاط بانخفاض الكسر المولي (X) بالمحاليل المخففة جدا وتصبح صفر وغالبا ما تكون العلاقة صورة :

معامل النشاط γ للطور السائل = K ( ١-X )٢

ففي أغلب المحاليل البيئية فإن الكسر المولي x يكون صغير وهنا فأن معامل النشاط γ يتساوى مع الثابت K وتقترب قيمة معامل النشاط y من الثبات وتقود لأقرب قيمة ثبات ( F كبيرة ) .

أما العلاقة بين النشاط (f) والتركيز (c) لاعطاء قيم (F) يتم الحصول عليها عند التخفيف اللانهائي :

yPsV = x÷ fv=H=C ÷ P = C ÷ f = F

حيث V = الحجم المولاري ( مم٣/جم مول ) من السائل ( ماء) .

أما الثابت ( F ) للسوائل فيساوي ببساطة ثابت هنري (H) وهو يساوي ما يتفق مع تعريف ثابت هنري (H) والذي يكون بأي تركيز سائل يضاعف ليعطي ضغط جزيئ (P) وهنا يساوي النشاط (f) .

- الطور الماص (Sorbed phase)

حيث تمثل العلاقة التالية البسيطة امتصاص المادة :

x ( جزء في المليون في الممتص الصلب) =Kp ( معامل الامتصاص ) ( جزء في المليون من المذاب في المحلول ) C( تركيز الصلب ) مول مذاب/كج مادة صلبة (جزء في المليون مذاب في الممتص الصلب)

فإذا كان تركيز الممتص = S جم / م٣ ( جزء في المليون )
وعليه يكون تركيز المادة الممتصة : Cs ( مول/ م٣)
فتصبح Cs = ١٠^-٦ Sx = ١٠^-٦ Cs Kp مول/ م٣
والنشاط f= CH = H ( Cs ÷ ١٠^-٦ SKp )
إذن Cs = [ ١٠^-٦ ( H ÷ SKp ) ]
f = ١٠^-٦ (SKp÷ H)

ويمكن استخدام هذا التحليل للامتصاص بجسيمات الهواء الجوي (Sorption on atmospheric particales) .

ويجب الحذر عندما يكون المذاب الممتص يتصيد طبيعيا أو يتضمن في الجسيمات فعلى سبيل المثال ما يحدث في المركبات الآروماتية عديدة النواة والمتكونة خلال الاحتراق كما تساعد جزئيات الهباب ، وهذه المواد غير قادرة لإظهار النشاط الداخلي لخارج حدود الجسيم وهو ليس حالة اتزان حقيقية .

مما سبق يتضح أن قيمة :

| | |
|---|---|
| F للطور البخاري | = RT |
| F للطور السائل | = H |
| F للطور الماص | = ١٠^-٦ ( SKp÷ H) |

**حساب كتلة السريان ( Mass Flux calculations ) :**

الشكل التالي يظهر مقارنة للتركيز في الحالة الثابتة (Steady state) وبروفيل النشاط لمركب سام مذاب ينتشر من الترسبات خلال عمود الماء المصنفف بهيئة طبقات ( Stratified ) للجو ، ويلاحظ أن بروفيل التركيز له

استمرارية على سطح الماء وسطح التداخل للمترسبات في الماء بينما بروفيل النشاط مستمر ووحيد الدرجة ، (Monotoinc) .

حيث عملية الانتشار ترجع لسلسة من المقاومات في حس كهربي مع السريان الكلي ( التيار) والمشتق من الاختلاف في النشاط الطرفي ( الفولت ) فلكل منطقة أو حجيرة يكون لها ميل نشاط ثابت وهنا يمكن كتابة معادلة سريان في صورة قانون فيك :

**الانتشار(Diffusivity) = AC.d ( الاختلاف في التركيز ) ÷ AZ (مسافة الانتشار)**

$$\Delta f/r = \Delta Z.\ F \div \Delta f.\ d \quad = D$$

**حيث ΔZ . F ÷ d هي المقاومة** بالقرب من تداخل الهواء والماء فمن الممكن قياس d أو ΔZ بدقة ومن أكثرهم ملائمة إلى المعيار المفردى K وتعرف قيمة ΔZ / D بمعامل انتقال الكتلة وهنا تصبح K/F= r فإذا كانت $r_1,r_2,r_3$ عدة مقاومات تنظم أو تعيد ترتيب معادلة السريان :

$$Nr_1 = \Delta F_1$$

$$Nr_2 = \Delta F_2$$

ومجموع هذه المقاطع هو الفرق بين النشاط الطرفي ($\Delta f_T$) وعلى سبيل المثال تكون بين الترسبات والجو :

$$(\ldots\ldots r_3+r_2+r_1)\ N = \Delta f i \quad > = \Delta \quad f_T$$

$$\Sigma_{rj}\ N \quad =$$

إذن $\Sigma_{rj}\ .\ \Delta f_T = N$

فإذا كان مقطع مقاومة يمكن تقديره كميا ، والمقاومة السائدة يمكن تعريفها وحساب السريان بالحالة الثانية ، شكل رقم (٢١-١) .

والقيمة الفردية ($\Delta f$) يمكن حينئذ حسابها مثل النشاط عند حدود الحجـرة ومن الشيق إذا كان هذا التحليل استخدام لمقاومة فيلم السوائل أو البخار, $r_G$) ( $r_L$ فأنه يمكن أن نرى أن المقاومة تصبح $r_T$ تصبح :

$$K_L \div F_L + K_G \div F_G = r_L + r_G = r_T$$

ولكن $F_G$ هي$RT$ و $F_L$ هي $H$

ويكون السريان $(N) = f_L - f_G \div r_T = (P_H) \div \left( K_L \div H + K_G \div R_T \right)$

$$= \left( RT \div ( P - CH)\, K_{OG} \right)$$

وهذه الطريقة بسيطة لحالات خاصة للنموذج : المقاومة المتعـددة العـام ومميزات هذا النموذج العام هو إمكانية تعريف وتقدير كمي للحالات و التـي فيها المقاومة السائدة ( المسيطرة) تكمن في مكان أخر غير الغاز أو الأفـلام السائلة .

| 1210 x C /مول / م٣ | 1210 x f جوي | |
|---|---|---|
| | | الهواء الجوي (Atmosphere) |
| 4.2 | 0.1 | فيلم الهواء |
| 4.17 | 0.106 | |
| 35.3 | سطح الماء | |
| | | فيلم الماء |
| 94.3 | 0.283 | Epilimnon |
| 96.7 | 0.290 | |
| | | Hypolimnon |
| 333 | 1.00 | |
| | | ترسبات (Sediment) |

<u>شكل رقم (٢١-١)</u> : النشاط والتركيزات في عمود ماء

الكتلة الحية ( Biota ) :

يمد تحليل عمليتي الانتقال والمآل لحجيرة الكائنات الحيـــة ( البيوتـــا ) بمعلومات مرضية محدودة لتتبع سلوك جزئيات السموم فـــي الكتلـــة الحيـــة وبمعرفة المعلومات الكافية عن فترة التعريض والتركـــيز وســعة الـــتراكم الحيوي بها لجزئيات مركب سام أو ملوث بيئي يمكن منـــها معرفـــة ســعة التمثيل الحيوي بها ومعدل انفراد جزئيات المركب منها وهو ما يمكن بالتـــالي الحصول عليه من دراسات الانتقال والمآل فهذه الدراسات تلعب دور المفتـــاح في تقييم أضرار وأخطار الكيماويات السامة :

**فمعامل التوزيع التجزيئي أوكتانول / ماء ( P ) =**
**تركيز جزئيات السم في الأوكتان ÷ تركيزها بالماء .**

فهناك ارتباط بين معامل التوزيع التجزيئي وعامل التراكم الحيوي للعديد من السموم العضوية .

**عامل التراكم ( التركيز ) الحيوي =**
**٠,٥٢٤ لو ( P ) + ٠,١٢٤**

حيث بني هذا الارتباط على الإفتراض بـــأن أغلـــب جزئيـــات الســـموم العضوية طالما تم تخزينها في الطور الحيوي فإنها تنتقل إلى الطور الليبيـــدي وهو ارتباط جيد بالرغم من قيم ( P ) والمستخدمة فـــي الارتبـــاط محســـوبة نظريا ولكن وجد بالتجربة أن :

**لو EH = ٠٧,٢٨٥ + ٠,٦٣٣٥ لو (P)**

فهذا الارتباط لا يتعلق بقيم ( P ) المنخفضة أو لجزئيات السموم المتأينـــة أو المرتبطة ببروتين أو بوليمرات حيوية والارتباط بيـــن معـــامل التجزئـــي والذوبان في الماء للعديد من جزئيات السموم :

**لو ( P ) = لوCo ( التركيز بالاوكتانول ) – لو Cw ( التركيز بالماء )**

ومن المحتمل عند الاتزان لمعظم جزئيات السموم الغير قابلة للذوبان في الماء ( الهيدروفوبية ) يكون تركيزها والأوكتانول يقترب من معدل ذوبانـــها في الماء وفي الاوكتانول على الترتيب ومن المحتمـــل أن ذوبانيـــة المـــواد العضوية العيدروفوبية في الاوكتانول كلها في نفس المدي وطالما أن معظـــم السموم لها درجة ذوبان عالية في الاوكتانول عن الماء يمكن تبسيط المعادلـــة السابقة لتعطي علاقة خطية بين الذوبان في الماء ومعـــامل التجزيئـــي (P ) ولطالما أن هناك ارتباط بين معامل التجزيئي والتضخم الحيوي فـــأن هنـــاك علاقة متوقعة بين الذوبان في الماء وعامل التركيز الحيوي .

وقام Metcalf بتوقيع العلاقة بيم معامل التجزيئي وعامل التركيز الحيـوي ( التضخم ) في مقابل الذوبانية في الماء علـــى تدريـــج لوغـــاريتمي حيـــث لوحظت علاقة بين التركيز الحيوي والذوبانية في الماء كذلك لوحظ أن قيـــم ( P ) مفيدة جدا في تتبع سمية الجزئيات الكيماوية ، كذلك فقد طور علاقـــة ارتباط تتضمن السمية ومعامل التجزيئي والعوامل الإليكترونية في سلسلة من المركبات لها نفس الهيكل الأساسي وتختلف في الاستبدالات .

**قياس التعريض :**

يعرف تركيز التعريض بأنه التركيز المتعرض له لوقت معين ويقاس مـــن خلال المعلومات الخاصة بالانتقال والمآل (Fate ) وسيختلف تركـــيز المـــادة الفعلي الواصل للكائن الحي المستهدف ، والعناصر الثلاثة التالية تفيـــد فـــي قياس تركيز التعريض :

- المصدر : إن مصدر المعلومات المتحصل عليها عن المركب الســـام يمكن التوصل إليها باعتبار أن هذه العوامل ذات طبيعة إنتاجية ، ومعـــدل الانفراد خلال استخدامه ومعدل الإخراج ونظام الاستعمال والتوزيع تبعـــا لطبيعة المصدر للبيانات المحتاج إليها التحلي لاتزان كتلة المركب .

- صفات الانتقال والتحول : ويحتاج إليها في تحديد المسارات البيئيـــة الكبرى فهي المفتاح لتقدير التركيز المعرض من المركب .

- المجموع عند الخطر : وهي معلومات يحتاج إليها في تقدير عدد مجموعات التعداد التي قد تعرضت للمركب في وقت محدد وخصائص المهنة (Occupational) والمراقبة والإشراف الطبي (Surveillance) والاستخدام الاقتصادي .

## نماذج لقياس التعريض :

المعلومات الداخلة أو الواردة عن الصفات الطبيعية وصفات الانتقال و التحول الطبيعي تستخدم لبناء نماذج رياضية قادرة على قياس التعرض لمادة سامة أو ملوث بيئي في التربة والهواء والماء والسمك ، وهذا النموذج يستخدم :

- معايير الانتقال : أي التطاير ، الادمصاص ، التحولات الحيوية ومعامل التجزيء.
- الصفات الطبيعية والكيميائية للجزيء السام .
- ثابت معدل الانهيار والانهيار الحيوي بالأسماك والكائنات الحية النباتية والحيوانية والإنسان .

يستخدم هذا النموذج في الحجيرات والتي قد تكون إعتباطية في الحجم وتمثل حلقات من أعمدة الماء أو الترسبات و الأنظمة المائية :التيارات القوية : الخفق أو البحيرات وتبني علي المعادلة التالية :

**كتلة المكون $M_{Li}$ =**
**كتلة الملوث الداخلة للحجرة الأولى $IL(\Delta t)$ + كتلة الملوث في الطور المائي والمضاف من j إلى الطور $\Sigma M_{Li}$ : أي الداخلة + كتلة المكون Mii –كتلة الملوث في الطور المائي والمتدفق خارج الحجرة I إلى الحجرة J ($\Sigma iiJ$) أي الخارجة .**

ويمثل تركيز المادة في الطور المترسب بالمعادلة التالية :

**تركيز المادة بالطور المترسب (Msi) =**
**كمية الملوث الخارجة أو الداخلة للتربة / ترسب (IsAt) + كتلة الملوث الصلــب مــن الجهة المجاورة في(MsJi) : أي الخارجة –كتلة الصلب والمعلق والمنسابة من الحجرة I إلى الحجرة J (MsJi) : أي الخارجة .**

وتحسب عمليات التحول الطبيعي كدالة ( f )

**Vi. i( rb + rv + ro + rh + rp )=dt / dMLi $F_{Li}$**

**حيث r : تمثــل ثوابت معدل التحلل الضوئي والمائي والأكسدة والتطاير والانهيار الحيوي .**
Vi : تمثل الحجم .

## نموذج معدل سريان المادة الكيميائية السامة :

وتعد معلومات الانتقال والتحول الطبيعي مفيدة لتتبع بروفيــل التركــيز لجزئيات السموم في انسياب المياه بالأنهار حيث تركيزها ناتج عن سريانها .

فنموذج التتبع يعرف بأسم تحكــم الســريان الزراعــي (Agro-run off management) ويتطلب تقارير عن معدل سقوط المطر وكمية المركب الســام والانتقال والتحول الطبيعي (الصفات الطبيعية والكيميائية للمركــب الســام) وهي بيانات ضرورية كمعايير لتحديد الصفات الطبيعية لحوض المياه وكذلـك بيانات عن متوسط حجم الحقل لتقدير الحمل وتركيز المركب في أي وقت .

ويقدر التركيز الداخل للنهر بالمعادلة التالية :

**التركيز عقب الحمل الحادث [ $(C^T ( t^+ )$ = (t) $+C^T$ حمل السم الداخل للنهر(L) ÷ [ متوسط الوقت للحركة لأسفل بطول النهر (π) . حجم معدل التدفق للنهر ( Q ) ] .**

التركيز المتتبع بالمعادلة السابقة هو الكمية الغير ذائبة والممتصة / وحـدة الحجم من مياه النهر ، حيث التركيز الذائب من جزئيات المركب السام لـــها علاقة بالتركيز الكلي :

= C ( t +)

(+t) 1 . CT ÷ [۱+(معامل التوزيع بين ترسب/ماء: K ) . (التركيز فـــي المترسـب العالق: S ) . ۱۰ ^-٦ ] .

حيث تبنى هذه المعادلة بإفتراض اتزان تجريبي بين الكميـــة المدمصـة والذائبة من المركب المتحصل عليه لحظيا وأن حمل السم يتوزع بطول النهر في قطاعات التحليل وبمجرد قياس تركيز السم الذائب عند وقت التحميل فـإن عمليات الانهيار يمكن تقديرها بقياس تركيز السم كدالة للوقت عنـد موضـع التيار في نقطة الدخول .

وتستخدم عمليات التحليل والتطـاير والأكسـدة والانـهيار البكتـيري والتحلل الضوئي وأبعاد منطقة المقطع النهري والظروف البيئية الثابتة ولـهذا فمعظم عمليات الانهيار يمكن تمثيلها بتفاعلات من الدرجة الأولى الكاذبـة ، وبمعرفة معدل الانهيار وسرعة الماء وكتلة الاتزان يمكن تمثيلها بالمعادلة :

السرعة المتوسطة للنهر (Vdc) = ثابت معدل الانهيار (C.(K
المساحة أسفل النهر ( d x ) ۱+ S.K. ۰ ۱۰^-٦

ومن المعادلات الثلاث السابقة يمكن استنتاج أن :

$C ( t^{+} ) = C e^{-(K x / (10^{-6} . SK + 1) V)}$

وتضيف هذه المعادلة اتزان الكتلة حيث معدل الانتقال بواسطة الانتشار الدوراني إذا ما قورن بمعدل انسياب الكتلة ، وعند إحلال (X) بالوقت ( t ) بالمعادلة الأخيرة يمكن تقدير التركيز عند فتحة النهر عند أو أثنـاء تحميـل المركب بأي وقت يتحرك فيه لأسفل بطول النهر .

ولقد أمكن استخدام مفهوم الانتقال والمآل في غربلة أو تصفيـة السـموم تبعًا لمآلها وسلوكها في البيئة :

أ- المفهوم السريع للعاملات ( Benchmark concept ) :

حيث ينتخب مركب أو أكثر من مجموعة المركبات السامة المختبرة لها المعايير البيئية السابقة ويتكامل هذه المعلومات يتم بناء بروفيل بيئي لهذا القسم من الكيماويات ، وعند تتبع سلوك مركب جديد فإن أول خطوة هي إيجاد مركب مناظر ومماثل له في الترتيب السابق ثم مقارنتها ومن خلال أنماط طرق التمييز يمكن أن يتتبع سلوك المركب الجديد .

من أمثلة هذه المعايير البيئية والصفات الطبيعية والكيميائية المتضمنة لهذا المفهوم الذوبان في الماء والضغط البخاري والتحليل المائي والانهيار في التربة والادمصاص والتطاير والانهيار الضوئي ومعامل التجزيء تحت ظروف قياسية ثابتة لتمد بمؤشرات ودلائل محددة لسلوك المركب السام ، وعلى سبيل المثال فإن معامل التجزيئي العالي للاوكتانول / ماء تشير لمقدرة التراكم الحيوي بينما تشير قيمة معدل الثبات العالي إلى أثره المتبقي الطويل في البيئة .

ب- النشاط ( الفاعلية ) والتركيب :

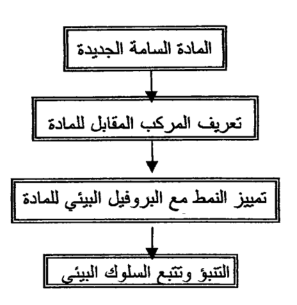
حيث أن النشاط البيولوجي للسم يعتبر دالة للاستبدالات ، فأغلب الصفات الشائعة للجزيء السام هي معامل التجزيئي في الاوكتانول / ماء والسمية حيث لوحظ أن معامل التجزيئي دالة لسلسلة متماثلة من المركبات ترتبط مع عدة صفات سامة حيث وجد أن بعض أوجه الشبه لسلسة من المركبات يمكن أن ترتبط مع معامل التجزيئي ( أوكتانول / ماء ) والمعايير الإليكترونية للاستبدال وتمثل بالمعادلة التالية :

**لوC(التركيز الذي يعطي تأثيرات سامة)=a لو معامل التجزيئي(P) +b لو $P^2$ +K .**

حيث a ، b : ثوابت

K : ثابت يمثل المعايير الإليكترونية ( ثابت هامت: δ)

كما وجد في العديد من الأنظمة أن قيمة (b) تقترب من الصفر وعند هـذه النقطة فإن الاختلاف ينحصر بين العاملين السابقين ( أ ، ب ) وهو ما ينطبـق على سلسلة من المركبات عندما يكون هيكلها الأساسي للجزئيـات واحـد و الاختلاف ناتج لتغير المجاميع الدالة والاستبدالات ، شكل رقم (٢١-٢) .




شكل رقم (٢١-٢) : بروفيل يستخدم لتتبع سلوك أي مركب من خلال طرق تميز الأنماط مع استخدام الصفات المقابلة والمطابقة لها

**دور الترسبات الصلبة في انتقال أعمدة الماء :**

إذا كان انتشار المذاب موجود بكل من الحالتين الذائبة والممتصـة فـي عمود المياه فإن حساب المقاومة وسريان الكتلة يكون أكثر تعقيدا :

## ففي الحالة الأولى :

والتي فيها المادة العالقة مجهولة الوضع أو التأثر ، فإن الانتشار عند سرعة ما يساوي لمثيلتها بالمذاب الذائب وبفرض أن الاتزان ( النشاط السوي ) موجود بالحالتين الممتصة والذائبة فإن:

$F_D / f =$ ( للمادة الذائبة ) $C_D \cdot Fs/f =$ ( للمادة الممتصة ) Cs

$F_T / f = ( F_D/I + F_S/I )f = F_D / f + F_S / f = C_D + C_S =$ الكلية $C_T$

وحيث أن قيم $D$ & $\Delta Z$ شائعة .

$$r_D/1 + r_s/I = r_T/1 \Longleftarrow \quad F_D/1 + F_S/1 = F_{T/1}$$

$$r_D/\Delta f + r_S/\Delta f = N_D + N_S = r_T/\Delta f = N_r$$

والمقاومة الكلية وقيمة (F) تكون أقل من ميثلتها للمقومة المنخفضة أو قيم (F) التي تعكس الطبيعة المتوازنة للمقاومة في الحث الكهربي ، ومعدل النقل الكلي($N_T$) تميل للأحكام بواسطة حالة المقاومة المنخفضة ( F ذات قيمة عالية ) ، ومعدل المقاومة هو النسبة لقيم (F) الفردية وهي عكس التركيزات الفردية ، المواد الممتصة سوف تزيد في الغالب من معدل التحول الكلي خلال سلسلة من المقومات بواسطة خفض المقاومات للطور المحتوي على المادة الممتصة ، فإذا كانت كل الأطوار محتوية على المادة الممتصة فسوف لا يكون لها تأثير بالرغم من انخفاض المقاومات والنشاط أيضا .

## الحالة الثانية :

وهي الحالة التي تنتشر فيها المادة العالقة ويكون لها سرعة سقوط مع تغلغلها بعمود الماء ، وتكون السرعة الخالصة للمادة الماصة هي المجموع الجبري لسرعة الانتشار V(mis) و سرعات الجسيمات وهنا تكون سرعة الانتشار V (mis) مكافئة N/C ففي الحالة الأولى فإن السرعات Ns/Cs ، $N_D/C_D$ ، $N_T/C_T$ كلها مساوية إلى $\Delta fD \div \Delta fZ$ أو $F \div \Delta Fk$ وفي الحالة لو كان

متوسط سرعة الجسيمات هو Vp فإن سرعة المادة الماصة تصبح.

سرعة المادة الماصة = $Ns \div Cs + Vp$

وتكون حالة الامتصاص للسريان الكلي هي :

$$VCs + rs \div \Delta f = \Delta fz \div \Delta f_D$$

ويصبح سريان الكتلة الكلية $= N_T - VC_S + \Delta f(1 \div r_S + 1 \div$

وهي المجموع الجبري والذي ربما يكون موجب أو سالب وهـــو مـــا يعتمد على اتجاه الانتشار للمادة الماصة مساوية أو تزيد عن سرعة الانتشـــار لأعلى وهنا يحتمل أن يكون النشاط المتدرج الموجود بدون انتقال في الاتجـــاه العكسي للتدرج . وقد يحدث في البحيرات والأنهار ذات حمـــل الترســـبات العالي والذي سيكون فيها التأثير همجي قوي لعمود المياه الخاص بالمذاب .

**حركة الامتصاص - الانفراد :**

حيث يفترض أن الاتزان موجود بين الشكل الذائب والماص ولكن فـــي الغالب لا تعامل هكذا فتجارب الامتصاص غالبا ما توضح امتصاص أولـــي سريع وواضح ( خارج السطوح ) وتكون فترة نصف الحياة بالدقـــائق كمـــا يفيد في التخلل البطيء للمذاب خلال حالات التصدعات حيث فـــترة نصـــف الحياة بالساعات .

والانفراد ( اللا - أدمصاص ) يكون مماثل فهو سريع مع السطوح الخارجيـــة مع انفراد بطيء للمذيب المتصيد في أعماق الثقوب وهذه المعـــدلات يكـــون متحكم فيها طالما أن المذيب الممتص متطاير من أي مكون مائي حيث يـــدور بالأسطح كدوامة ويبقى فيها لفترة قصيرة ، فإذا كانت فـــترة نصـــف الحيـــاة للمادة الملوثة المتطايرة عند السطوح أقل من فترة الانفراد فإنه يفـــترض أن

المذاب سوف يتطاير خلال فترة التعويض وأن القوة المؤدية لذلك ( للتطـــاير ) تنشق من الحالة الذائبة ، أما إذا كان اللا ادمصاص سريع فإن المادة ســوف تتطاير عقب ادمصاصها.

وفي نظرية الحالة الغير ثابتة حيث أن معامل انتقال الكتلـــة (K) ســـوف تكون لها صلة بالأنتشارية (D) ووقت التعريض (t) بهذه المعادلة :

$$2/1\ (\pi t\ \div D)\ = K_L$$

حيث أن :

قيمة الانتشارية ( D ) = ١٠-٥ سم٢ / ث

$K_L$ = ٠,٠٠٠٣ سم/ث

t = ١,٤ ث

وهي تبدو غير مشابهة للادمصاص الممكن إدراكه والممكن حدوثـــه خلال هذه الفترة القصيرة وتحت الظروف الهامدة أو الساكنة عندما تكـون $K_L$ صغيرة ٠,٠٠١ سم/ث وقيمة ( t ) ١٣ ث فإن بعض اللا ادمصاص ســـوف يحدث .

والاستنتاجات العامة والوحيدة تتمثل في أن المذاب الثابت سوف يتطـــاير عند أسطح المادة الممتصة التي حدث لها لا ادمصاص أخيرا في كتلة عمـــود المائي لتقيم اتزان جديد ، ويحتمل أن تكون المادة الماصة غير مؤثرة علـــى معدل الانتقال في فيلم الماء أي أنه لا تنخفض المقاومة مثلما ســـبق بعمـــود الماء .

والكينتيكية (الحركية ) قد تؤثر علي سلوك سقوط المواد الصلبة خــلال عمود الماء فإذا كانت سرعة السقوط منخفضة وهو ما يشابه الممتص ســوف يحتفظ به من كمية اتزانة بالمادة الماصـــة عندمـــا تكـــون الســـرعة عاليـــة (جسيمات معدنية ) وربما يكون الوقت غير كافي للاتزان المتحصل علية .

ويلعب الترسب الممتص عادة دوره كعداد للانتشار لأعلي أو تعزز الانتشار لأسفل عند معدل يعتمد علي تركيز الممتص وسرعة الترسب أو الوضع وعلي بعض نواحي تأثير حركية الامتصاص _ اللاأدمصاص .

**تطبيقات انتقال عمود الماء :**

لتوضيح هذه الطريقة توجد أربع حالات افتراضية يجب فحصها وتتضمن التجزيئي والانتقال للملوث الهيدروفوبي من الترسب لعمود الماء من الهواء الجوي :

**الحالة الأولى : فحص نظام متزن (Equilibrium):**

حيث الانتقال يساوي صفر . فإذا كان النشاط يساوي ١٠^-١٢ جوي والمقترض المعاملة خلال نظام كامل محكم فإنه يمكن حساب التركيزات لكل مكون حجيري .

$$F_i/f = Ci$$

وكان التركيز الذائب (مول / م٣) في عمود الماء أكبر ثماني مرات من مثيله بالجو و ٣٠٠٠ مرة أقل من مثيله بالترسيب :

- فعند تركيز ١٠ جزء في المليون فإن أغلب (٩٥%) الملوث يكون في الصورة الذائبة .
- أما عند تركيز ٣٠٠ جزء في المليون يكون ٤٠% فقط من التركيز الممتص في الصورة الذائبة وهو ما ينسجم مع ما وجده Paries وآخرون ويؤكد أهمية التركيز الماص في التحكم في التجزيء بين الحالة الذائبة والممتصة وفي كلتا الحالتين فإن تركيز الملوث يكون ٥× ١٠^-٤ ميكروجرام / جم وهي قيمة أعلى بحوالي ٥٠٠٠ مرة لقيمة $(K_P)$ عن التركيز بعمود الماء (١٠^-٧ ميكروجرام/جم) .

**الحالة الثانية : الانتقال بدون امتصاص (الانتقال خلال نظام ممتص حر) :**

بفرض أن النشاط الجوي انخفض إلى ٠,١ × ١٠^-١٢ جوي والتركيزات لم تتغير فإن الحالة الثانية للنشاط المندرج تتطور ويعتمد علي سريان الكتلة القائم على المقاومة الكلية وحساب المقاومة الجزيئية أو

الحجيرية . السريان الكلي هو اختلاف النشاط الكلي من الترسبات للجو ($٠,٩ \times ١٠^{-١٢}$ جوي) مقسومة على المقاومة الكلية (٠,٣٨٠٤) والمعرفة $٢,٣٧\times١٠^{-١٢}$ مول / م٢ ساعة .

و تكون سيادة مقاومة طبقة الهيبوليمنيون واضحة وهو يختص به أغلب النشاط المتدرج . وفي حالة المياه السطحية فإن أغلب المقاومة تكمن في الفيلم السائل مع مقاومة خفيفة تحدث في فيلم الغاز وفي الطبقة المختلطة المائية وهذه الظروف الأخيرة يحتمل حدوثها في الانتقال بالنهر ويكون من الشيق حساب فترة نصف الحياة أو وقت البقاء للمركب السام أو الملوث البيئي في هذه المياه . وباعتبار متوسط تركيزها بالطبقة السطحية $١٠^{-١٠}$ مول / م٣ فان :

**متوسط وقت البقاء = العمق × التركيز ÷ السريان**

$$٢ \times ١٠^{-٢} \div ٢,٣٧ \times ١٠^{-١٢} = ٤٨ \text{ ساعة}$$

ويكون وقت البقاء في طبقة الهيبوليمنيون هو ٤٥٣ ساعة (١٩ يوم) نتيجة للعمق الكبير والتركيز الأعلى .

إذا اعتبرنا الترسبات ١٠ سم عمق فإنها تحتوي ١٠-٧ مول / م٢ وتكون قادرة لتدعيم السريان العلوي والمساوي ٤٢,٠٠٠ ساعة (٤,٨ سنة) .

من الناحية العملية فإن السريان سينخفض كإنخفاضه بالترسبات (فترة نصف الحياة ٣,٣ سنة) وهو ما يشرح سعة الترسبات لتراكم كميات كبيرة من المواد السامة ثم تنفرد منها ببطيء خلال عدة سنوات .

والصورة العامة التي تظهر أو تنبثق هي انفراد الملوث ببطيء من الترسب حيث وقت البقاء عدة سنوات وعند معدل تحكم عالي بواسطة طبقة الهيبوليمنيون حيث وقت البقاء ١٩ يوم .

وبمجرد وصول الملوث لسطح المياه فإن وقت البقاء يصل إلى عدة أيـــام قبل حدوث التطاير .

**والمعنى المتضمن لهذه النتائج هي أن عينات المياه السطحية للملـــوث ربما تكون خاطئة عند تمثيل التركيز لأنها متغيرة والتي تكـــون أقـــل مـــن مثيلتها على الأعماق الكبيرة .**

**الحالة الثالثة : الانتقال مع الامتصاص**

إذا أخذ بعين الاعتبار أن هناك مستوين للامتصاص ، فان القيمة المختلفـة لكل r , F يمكن حسابها باستخدام المعادلة السابقة وبسبب اعتبارات الحركيـة يفترض أن الامتصاص ليس له أثر على مقاومة فيلم الماء ، وكما هو متوقـــع فمقاومات أخرى تقل قليلا عن ١٠ جزء في المليون ولكنها تكـــون فعالــــة أو جوهرية عند تركيز ٣٠٠ جزء في المليون حيث يعتمد الهبوط في المقاومـــة على كسر المادة الممتص :

- ففي حالة ١٠ جزء في المليون فإن الزيادة الكلية في سريان الكتلة تزيــد بحوالي ٤%‏ .
- بينما في حالة ٣٠٠ جزء في المليون فـــإن الســـريان يصـــل ليناســـب الضعف (٤,٥٤ × ١٠$^{-١٢}$ مول / م٢ ســــاعة) وســـبب هذه الزيـــادة فـــي الهيبوليمنيون أن التركيزات الكلية العالية تسمح بسريان كتلة كبيرة جدا لأي سرعة انتشار .

ويتأثر وقت البقاء نسبيا بقلة بمجرد زيادة كل من الســـريان والتركـــيز ، ويمكن الاستنتاج بأن الامتصاص يتأثر بمعدلات الانتقال بمعنوية فقط إذا كان الكسر الممكن تقديره للقيمة الكلية للمركب السام أو الملوث الموجود بالصورة الممتصة وإذا كانت الحجيرة التي يحدث بها ذات معدل تحكـــم أي الانتقـــال خلال نظامين مختلفين من حيث كمية الممتص الغير مترسب .

**الحالة الرابعة : الانتقال مع الامتصاص واللا أدمصاص :**

أي الحالة التي تفحص تأثير إضافة سرعة الممتص الترسيبي إلى الحالة الثالثة ، والطريقة البسيطة لتقدير ما إذا تراكب سرعة الترسب والممكن تقدير تأثيرها بسرعة الانتقال لفحص التضخم النسبي للمقطع Cs وانتشار سريان الكتلة :

- فعند تركيز ١٠ جزء في المليون من المادة الماصة فإن التركيز الممتص يكون ١٠$^{-11}$ مول / م٣ ويكون سريان الكتلة ٢,٤ × ١٠$^{-12}$ مول / م٢ ساعة . و لإلغاء الانتشار لأعلى تماما يحتاج لسرعة سقوط ٠,٢٤٦ م / ساعة . وعند سرعة ما تكون مشابهة للسرعة قرب الاتزان سوف تؤدي لترسب الجسيمات .

- وعند مستوى تركيز ٣٠٠ جزء في المليون فإن التركيز الممتص يتراوح في حدود ٣٠ × ١٠$^{-11}$ مول / م٣ وكتلة السريان تكون عالية عند ٤,٥٤ × ١٠$^{-12}$ مول / م٢ ساعة وتكون السرعة الملغاة هي ٠,٠١٥ م / ساعة والتي أظهرت هذا الاتزان يمكن الحصول عليها خلال السقوط ويمكن الاستنتاج بأنه إذا كان معدل إزالة الممتص والممكن أن يطابق ٠,٢٥ م / ساعة عند ١٠ جرام / م٣ (٢,٥ / م٢ / ساعة أو ٠,٠١٥ م / ساعة) عند ٣٠٠ جم / م٣ (٢,٠ جم / م٢ . ساعة) سوف تتكون طاقة لإلقاء الانتشار لأعلى في عمود الماء كلية . حيث المعدل ٢ جم / م٢ ساعة والمقابل لإزالة الترسب لـ ١ مللم من المادة ذات الكثافة ١,٠ جم / م٣ / ٢٠يوم .

# الباب الثاني والعشرون

# القياس الفوتوكيميائي
## للسموم والملوثات البيئية

## في البيئيات المائية الطبيعية



## القياس الفوتوكيميائي للسموم والملوثات العضوية في البيئات المائية الطبيعية

**(Assessing the photochemistry of organic poisons & pollutants in aquatic environment)**

ازدادت خلال المائة عام الماضية كمية الملوثات الداخلة لمكونات النظام البيئي خاصة الملوثات الصناعية والتي تدخل البيئة تدريجيا بالأنشطة البشرية (Human activitics) والتي يتأثر معدل تحولاتها الطبيعية خاصة التحولات الضوء كيميائية بالتحليل الضوئي المباشر والغير مباشر والتي تقدر بامتصاص الضوء (Ia) والكوانتم الناتجة عنها (Φ) ، معدل التحول الضوء كيميائي الصافي هو مجموع معدلات عمليات التحليل الضوئي المباشر والغير مباشر .

وتركيز الملوث تحت الظروف البيئية يكون منخفض لذا توصف عمليات التحليل الضوئي المباشر والغير مباشر بمعدل تعبير رياضي من الدرجة الأولى حيث يتناسب مع تركيز المركب الملوث (P) ومعدل ثابت التحليل الضوئي (Kp) وهو مجموع معدلات ثوابت التحليل الضوئي (Kd) والغير مباشرة (Ks) :

معدل التحول الضوء كيميائي = $[P]\ Kp = P\,(Ks + Kd)$

ويمكن تمثيله بمعدل فترة نصف الحياة (Half Life : $t_{0.5}$) = $(Ks + Kd) \div 0.69$

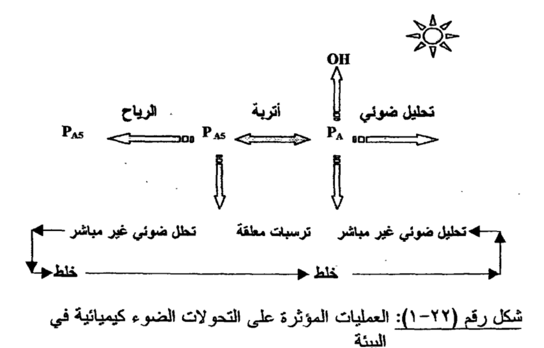
### ١-معدلات التحليل الضوئي المباشر (Direct photolysis) :

وتتضمن عمليات التحليل الضوئي امتصاص المركب السام أو الملوث البيئي نفسه للضوء شكل رقم (٢٢-١) وتقدر بمعدل امتصاص الضوء (Ia) والكوانتم الناتجة لهذه العملية (Φ) حيث اختفاء ناتج الكوانتم يعد معيار هام لطيف جزء الضوء الممتص الناتج في التفاعل الضوئي :

معدل التحلل الضوئي = $(\Phi) \cdot Ia$

ويمكن وصف تفاعل التحليل الضوئي المباشـــر رياضيـــا بمعادلـــة مـــن الدرجة الأولى لأنه عند التركيزات المنخفضة من معدل الضـــوء الممتـــص ( La) يكون متناسب مع تركيز المركب [P] :

معدل ثابت التحلل الضوئي المباشر عند طول موجي λ = λ $\Phi_d K_d$
حيث $\lambda K_d$ : معدل الامتصاص النوعي للضوء ومميز بوحدات وقت
$\Phi_d$ : ناتج الكوانتم وليس له تمييز .




شكل رقم (٢٢-١): العمليات المؤثرة على التحولات الضوء كيميائية في البيئة

ويعتبر اختفاء ناتج الكوانتم ( $\Phi_d$ ) صفة أصلية ومعيار هام يصف جـــزء الضوء الممتص والناتج من التفاعل الضوئي لأي مركب ســـام فـــي البيئـــة المائية والذي يمكن حسابه سريعا من بيانات الحركية المتحصل عليها معمليـــا فالتحليل الضوئي المباشر هو المسار الوحيد للتحولات الضوء كيميائيـــة فـــي الماء المقطر ولعديد من المركبات تكون مماثلة للمتحصل عليها مـــن المـــاء الطبيعي وهذا طبيعي لأن تركيزات المواد الملوثة المنخفضـــة ( الضعيفـــة )

مثل المواد النيوكليوفيلية المحبة للنواة والتي تدخل أو تخمد تفاعلات ضوئيـــة مباشرة للتحليل الضوئي للملوثات المائية والتـــي تكـــون عمومـــا منخفضـــة ، جدول رقم (٢٢-١) .

جدول رقم (٢٢-١) : بعض الملوثات وقيمة الكوانتم وفترة نصف الحياة

| المركب | ناتج الكوانتم ( $\Phi_d$ ) | فترة نصف الحياة بالدقيقة ($t_{0.5}$) |
|---|---|---|
| نافثالين | ٠,٠٠١٥ | ٤٣٠٠ |
| أنثراسين | ٠,٠٠٣٠ | ٤٥ |
| بنزين أنثراسين | ٠,٠٠٣٣ | ٣٦ |
| نيتروبنزين | ٠,٠٨٩ | ٣٢ |
| بيرين | ٠,٠٠٢٢ | ٤١ |
| نافثاسين | ٠,٠١٣٠ | ١,٨ |
| داى كلوروبنزين | – | ١,٥ |
| معقد فيروسيانيد | ٠.١٤٠ | ٢٠ |
| تريفلوران | ٠,٠٠٢٠ | ٢٢ |
| ن- نيتروزأترازين | ٠,٣٠ | ٤,٨ |

ويمكن أن يلعب الأكسيجين الجزئي دور قامع للتفـــاعل ولكـــن تأثيراتـــه يمكن دراستها في الماء المقطر فناتج الكوانتم غـــير معتمـــد علـــى الطـــول الموجي ، ومن ناحية أخرى فإن قيمة الكوانتم المباشرة المنخفضة في المـــاء المقطر تكون أكثر إمكانية لإظهار الاعتماد على الطول الموجي وربما تعـوزر استخدامه في الماء العادي .

معدل الامتصاص النوعي للضوء ( $Ka\lambda$ ) هو مقياس التداخل بين طيـــف ضوء الشمس أو أي مصدر ضوئي وهناك صفة أخـــرى أصليـــة للتفـــاعل الضوء كيميائي هي الامتصاص الإليكتروني للطيف .

معدل الامتصاص النوعي للضوء عند الطول الموجي ($\lambda$) : ($Ka\lambda$)

$$(A\lambda / IP) = \varepsilon\lambda (Ka\lambda) \ ٢,٣٠٣$$

حيث : $\varepsilon\lambda$ معامل الامتصاص المولارى عند الطول الموجي $\lambda$ ويعكس إمكانية الضوء عند الطول الموجي

$\Sigma\lambda$ : الإشعاع الشمسي .

$A\lambda$ : الامتصاص عند الطول الموجي $\lambda$

(P) : تركيز جزئيات المركب السام

I : مسار الضوء

فإذا استمر الإشعاع ثابت وكان تركيز الملوث (P) منخفض فأن الاختلاف في معدل ثابت التحليل الضوئي المباشر بالطول يتبع بفترات من $\Sigma\lambda$ وهو ما يسمي بفعل الطيف للتحليل الضوئي المباشر وهو الامتصاص الإليكتروني الطيفي للمركب ، حيث يفترض أن قيمة :

$$2.3 \ \Phi d \ f \ \Sigma.\lambda \ \varepsilon\lambda \, d\lambda = Kd$$

عندما يكون التكامل أعلى من $\Sigma.\lambda$ فإنه يمتص بالمركب والقيمة القصوى لقيمة $\Phi d$ هي ١ ويتبع ذلك إمكانية حساب معدل ثابت التحليل الضوئي بمعرفة الإشعاع الطيفي من المصدر الضوئي والامتصاص الضوئي للمركب ، ويجب الأخذ في الاعتبار أن التفاعل المباشر والسريع يمكن أن يحدث مع المركبات التي تتفاعل بكوانتم ضعيفة جدا .

**٢–التحليل الضوئي الغير مبشر Indirect (Sensitized) Photolysis**

حيث يمتص الضوء هنا بمادة أخرى في النظام فبعض الجزئيات السامة والملوثات البيئية تتحلل ضوئيا بسرعة عالية في المياه الطبيعية عن المياه المقطرة ، والبعض الأخر لا تتفاعل ضوئيا على الإطلاق في الماء المقطر

لكنها تتفاعل وتتحلل بالمياه الطبيعية مثل مركب : ٥,٢ - داى ميثيل فيوران (DMF) ، الألدرين والداى سلفون وشرح هذه الظاهرة تتضمن كفاءة تعزي للتحليل الضوئي المباشر وتكوين معقدات ووجود عمليات ضوئية غير مباشرة في نفس الوقت .

وقياس هذه العملية معقد خاصة لتركيبة جزئيات المواد الطبيعية ( المستشعر الضوئي ) والذي يمتص الضوء ويتوسط تفاعل التحليل الضوئي المباشر والتي أمكن تعريفها ، حيث أن عدم معرفتها يجعلها أكثر تعقيدا عند تحديد فعل الطيف على المستشعر الضوئي وتعقيدا أخر هو حقيقة التنوع في العمليات الضوء كيميائية الناتجة لذا فأكثر من عملية يتضمنها تفاعل المستشعر الضوئي كمادة كيميائية ، وهنا يكون :

**معدل امتصاص الضوء ( Ia λ ) =**

**ε λ s ( معامل الامتصاص المولارى للمستشعر) λ . Σ ( الإشعاع الشمسي ). [S] ( تركيز المستشعر الضوئي ).**

حيث يزداد معدل ثابت التفاعل مع زيادة تركيز المستشعر [S] عند بقاء ( Σ. ) ثابتة .

ويختلف التعبير الرياضي عن ناتج الكوانتم لتفاعل المادة المستسعرة من نوع تفاعل غير مباشر لأخر وعموما عندما يخفف تركيز المركب السام ( الملوث) بدرجة كبيرة فإن ناتج الكوانتم يتناسب مع تركيز الملوث [p ] وثابت هذا التناسب يرجع إلى ( C λ ) :

المعدل الكلي = **[P] [S ] C λ . ( Σ . λ ) ε λ s. 2.3**

وغالبا ما يكون ثابت تركيز المستشعر معدل من الدرجة الأولى ، ويجب الأخذ في الاعتبار هنا تأثير الضوء المضعف لتصحيح البيانات المتحصل عليها مع المياه الطبيعية .

والإشعاع الشمسي عند عمق Z ‏$\Sigma.(\lambda,z)$ يساوى تقريبا $\lambda . \Sigma\ e^{-k\lambda z}$
عندما $(\Sigma.\lambda)$ هي الإشعاع الساقط على سطح الماء ومعامل التضعيف للماء عند طول موجي $\lambda$ هو $K\lambda$ يساوي :

**متوسط الإشعاع بنظام مختلط** $\Sigma.^{av}(\lambda,z)$

$$= \lambda.\Sigma.\lambda\ E\ (\text{جزء الضوء المضعف عند عمق } Z)\ /\ E\lambda z$$
$$= e^{-k\lambda z}$$

ومتوسط معدل ثابت الاستشعار للتحليل الضوئي $(Ks\ \lambda) =$
$$= Xs\lambda\ \Sigma\ .^{av}(\lambda,v)$$
$$(Ks\ \lambda) = 2.3\ s\ \lambda\ \varepsilon\ .\ \lambda C$$

وعندما تقل قيمة $(K\lambda z)$ عن ٠,٢ فإن :
معدل الإشعاع = الإشعاع السطحي $E.\lambda$ وثوابت المعدل أو فترات نصف الحياة والمتناسبة مع هذه الظروف تسمى الأقرب للسطح .

ولتصحيح التضعيف الضوئي فإن معدل الثابت يضرب في $K\lambda z F\lambda^{-1}$ ويعقد الضوء المتبعثر عملية الضوء لذا تطرد عينات المياه مركزيا لإزالة الجسيمات العالقة ثم يوضع الترم $X_5K\lambda^{-1}$ في مقابل الضوء الموجي ويكون فعل الطيف والإشعاع الشمسي القريب من السطح يحدث عند طول موجي ٤١٠ نانوميتر وفعل الضوء يكون ذو أهمية للمعلومات لإمكانية استخدامه في إيصاله بالإشعاع الطيفي لحساب معدل ثوابت التفاعلات الضوئية المستشعرة السابقة :

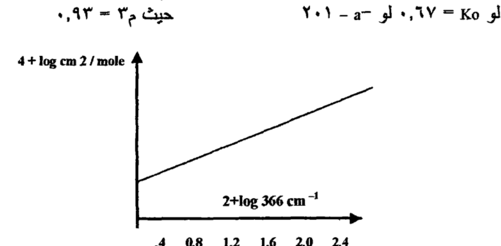
$$E.(\lambda).\quad S_\lambda\, d_\lambda = Ks$$

ويكون فعل الطيف رئيسي للحساب الدقيق للعمق المتعمد عليه تفاعلات الضوء المستشعر لوجود صلة كبيرة للجهد المحتاج إليه للوصول لهذه الأطياف وكنتيجة لهذه الجهود فإن معدل ثوابت التفاعل في ضوء

الشمس المرتبط لـ A-366 ولذا فمعامل الامتصاص للماء يعبر عنه رياضيا ٢,٣٠٣ مرة امتصاص / سم عند ٣٦٦ نانوميتر.

العلاقة التجريبية بالمعادلة التالية والمشتقة من استخدام طريقة المربعات الصغرى الخطية حيث Ko هي ثابت المعدل سم٢/ ميكرو أينشتين فالإشعاع الكلي من ٣٥٠ - ٧٠٠ نانوميتر ، شكل رقم (٢٢-٢) :

لو Ko = ٠,٦٧ لو -a - ٢٠١ حيث م٣ = ٠,٩٣



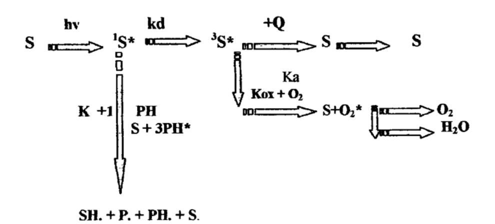

شكل رقم (٢٢-٢) : العلاقة بين معدل الثوابت للمستشعر الضوئي الأكسيجيني لمركب ٥,٢ - داى ميثيل سلفويوران ،Ko ومعامل الامتصاص .

ولحساب ثابت المعدل من الدرجة الأولى بالقرب من السطح (Ko ) بضربها في التخليق الضوئي النشط للضوء (PAL ) والمميزة بالميكروانيشتين ( سم$^{-٢}$ ث$^{-١}$) والتحويل من (PAL) بالوات لميكروانيشتين ث$^{-١}$ فإن المتكون يضرب في عامل التحويل ٤,٤٨ ميكرو اينشتين سم $^{-٢}$ ث$^{-١}$.

والمتوسط السنوي قرب السطح ( PAL ) للنطاق ٤٠ ° شمال يكون حوالي ٠,١١ ميكروانيشتين سم$^{-٢}$ث$^{-١}$ بالأيام الصافية بمستوى البحر لأن عينات

الماء تطرد مركزيا لترسب العوالق وهو ما قد يرسب المادة العضوية الذائبة ( كالهيوميك ) والمسئولة عن استشعار الضوء ولكن من الجدير بالذكر أنه طالما أن أغلب عينات المياه تجمع نظيفة وتفاعل الضوء التخليقي يحدث بنفس المعدل في المياه التي تم طردها مركزيا أو لم تطرد مركزيا فإن ذلك لا يؤثر علي النتائج .

وثوابت معدل تفاعل (DMF ) يمكن استغلالها لقياس تفاعلات التخليق الضوئي لكيماويات أخري في المياه الطبيعية وآليتها هي كما بالشكل التالي شكل رقم (٢٢-٣) :




شكل رقم (٢٢-٣) : هيكلية تفاعلات التخليق الضوئي

حيث ينخفض تركيز المركب السام الملوث وهي الحالة الغالبة الحدوث بالمياه الطبيعية .

والعبور داخل النظام من * $^1S$ حيث توضح الجزئي خلال فترة حياة أطول لجزئي في الحالة الثلاثية * $^3S$ ( المستشعر الثلاثي ) والمسئول غالبا عن تفاعلات التخليق الضوئي عندما يكون المركب السام منخفض التركيز والاستثناء هو التفاعلات المتضمنة شقوق حرة تتولد وتنتج من التحليل الضوئي للمواد الطبيعية بالماء ويمكن تنشيط المستشعر الثلاثي * $^3S$

بمجموعة مختلفة من العمليات والتي غالبا ما تكـــون تفـــاعلات لا شـــعاعية والمؤدية لانهياره مرة أخرى للحالة الفردية العادية قامعة بالطاقـــة المتنقلـــة لجزئي الأكسيجين أو المواد الطبيعية بالماء فمعظم الطاقة المتحولـــة تذهـــب للأكسيجين وطاقة المركز المستقلة في البيئة والنـــاتج مـــن تحـــول الطاقـــة للأكسجين ( أكسجين في الحالة الفردية $O_2$* يتوسط أكسدة التخليق الضوئـــي لمركب ٢،٥-داي ميثيل فيوران (DMF) بالبيئات الطبيعة ) حيث يلعـب DMF كمستقبل لـــ( A ) بالرسم السابق وتركيزه ( DMF ) يكون أقل في هذه التجـارب والتي ليس لها تأثير قليل على فترة نصف الحياة $^3$S* ، $O_2$* . وتركـــيزات الحالة الثانية للأكسيجين الفردي تتكون ضوء كيماويا بضوء الشمس وتحســب من فترات نصف الحياة لتفاعل المركـب ( DMF ) . ولتوظيـف أكســيجين الحالة الفردية ( $O_2$* ) والمسحوب من المركب ( DMF ) فإن معـــدل الثوابــت قرب السطح يمكن تقديرها كتفاعلات أكسدة ضوئية مستشعرة مختلفة .

بالرغم من أن الحالة الفردية للأكسجين لا تتفاعل بسرعة مـــع جزئيـــات السموم كالسيس دايين و السلفوكسيدات والفينولات وبعض الأحماض الأمينيـــة والحلقات العديدة الأروماتية وهي ذات إختيارية عالية وربما تمهل في قيـــاس الاحتمال القوي المرجح لتفاعلات التخليق الضوئي لأغلـــب هـــذه الســـموم . فتركيز ( $O_2$* ) يمكن استخدامه لحساب تركيز الحالة الثانية للمستشـــعر فـــي الحالات الثلاثية المثارة والقادرة على نقل الطاقة للأكسجين :

[ 3S*]=$O_2$* ÷Kox ( ثابت المعدل للطاقة المتنقلة من $^3$Sd إلى $O_2$ ) To ( فترة نصـف الحياة للأكسجين ) $O_2$ .

حيث : Kox / ٢٥ °م = ٣ x ١٠ $^{٩}$م ث $^{-١}$

to = ٢ × ١٠$^{-٦}$ ث

[$O_2$] = بالمياه المشبعة هو ٢,٥ × ١٠$^{-٤}$ م

$^3$S* = ٠,٦٧ [$O_2$]

من المنطق افتراض أن الأكسيجين مستقبل منخفـــض للطاقـــة فيمكنـــه استقبال الطاقة من $^3$S* والمتولدة بامتصـــاص الضـــوء الأزرق أو الفـــوق

بنفسجي السابق يمكن اعتبارها كحد أعلى لتركيز الحالة الثانيـــة للمستشــعر المثار الثلاثي والمتاح لأي تفاعلات تخليق ضوئية أخرى :

**والحد الأقصى لثابت معدل أي تفاعل = $K^{+}\Phi_{1}[^{3}S^{*}]$**

حيث $K^{+}$ : معدل ثابت تتداخل بين $[^{3}S^{*}]$ والملوث عند pH

$\Phi_{1}$ : احتمالية أن الناتج من هذا التداخل ( I ) يتحول لنواتج

وبيانات الحركية المحسوبة من التخليق الضوئي باستعمال الطاقة تخزن ( فصل وإزالة الهيدروجين ) وانتقال الإليكــترون ، جــدول رقــم (٢٢-٢) والحسابات تكون خام لتضمن بعض بيانات الكينيتيكية تكون متاحة لتضمــن بعض هذه العمليات بالمياه ، بالرغم من أن هذه العمليــات منخفضــة عــن التحليل الضوئي المباشر والمدروسة بالجدول والتــي أظــهرت أن الطاقــة المنفصلة والإليكترون المتنقل ربما تكون بسرعة كافية ، وإزالة الــهيدروجين من المركبات الهيدروكربونية المشبعة تكون بطيئة ، وطالمـــا أن مركبــات مثل الفينول تتفاعل مع (K+) > ١٠^٩ م ث^-١ وبالرغم من أن (Φ1) منخفض لهذا التفاعل فإنه من الثابت أن تكون أكثر سرعة من المثال السابق بالجدول.

جدول رقم (٢٢-٢) : ثوابت معدل قرب السطح لتفاعلات التخليق الضوئي

| كتلة المياه | ١٠ ^١٣ × المتوسط (a) [(S)^3 , M] | الطاقـــة المتنـــقلة Ks ساعة ^-١ | الـــهيدروجين المـــزال Ks ساعة ^-١ | انتقـــال الإلكـــترون (d) Ks ساعة -١ |
|---|---|---|---|---|
| نهر Aucilla | ١٢ | ٠,١٣ | ٣ × ١٠ ^-٤ | ٣,٩٥ |
| المسيسيبي | ٣,٩ | ٠,٠٤٢ | ٩,٨ × ١٠ ^-٣ | ٠,٩٩ |
| (Botom rouge) خليـــج المكسيك | ٢,٩ | ٠,٠٣١ | ٧,٣ × ١٠ ^-٥ | ٠,٧٤ |
| نهر كولمبيا | ١,٨ | ٠,٠٢٠ | ٤,٥ × ١٠ ^-٥ | ٠,٤٦ |

حيث أن :

(a) : المتوسط السنوي للحالة الثانية لتركيز المستشعر الثلاثي عند نطاق ٤٠ ° شمال.

(b) : محسوبة بفرض K+ = ٣ × ١٠$^{-٤}$ م ث$^{-١}$ ، ($\Phi_1$) =٠,٠١

(C) : محسوبة بافتراض K+ = ٧ × ١٠$^{٥}$ ، ($\Phi_1$) = ٠,١

(d) : محسوبة بافتراض الاختزال الضوئي للبنزوفينون بواسطته بنزل أمين ولإزالة الهيدروجين من الزيلين بواسطة الاثيوفينون (K+) =١,٥ × ١٠$^{١}$ ، ($\Phi_1$) = ٠,٤٧

والبيروكسيدات المتكونة بتعرض الماء العذب والمالح لأشعة الشمس أو التي تتكون من تفاعلات أكسيجين فردي ومواد طبيعية موجودة أو ربما تتكون من مسارات أخرى تتضمن إليكترون مهدرات أو شقوق فوق أكسيد فالتحلل الحراري (Thermolysis) والضوء كيماوي لهذه البيروكسيدات يعطي شقوق حرة تبدأ عملية أكسدة الجزئيات العضوية بالماء ، فمركب الكيومين يتأكسد ببطيء بآلية الشقوق الحرة بالمياه العذبة المعرضة لضوء الشمس ، أما الأنظمة البحرية فالتحلل الضوئي للزيت بماء التبخر يؤدي لتوليد شقوق حرة عند معدلات قرب السطح تصل إلى ٩ × ١٠$^{-٨}$م / يوم$^{-١}$ ، لذا أقترح أن الإليكترون المهدرات يتولد بالتحليل الضوئي للمواد الآروماتية في البحر والتي تعود لتكوين شقوق فوق أكسيد أو شقوق كربونات يمكنها أن تلعب دور غير محدد في التحليل الضوئي الغير مباشر للسموم بالبحار .

## محاكاة الإشعاع الشمسي الطيفي :

طورت العديد من الطرق لحساب الإشعاع [E. ( λ )] كدالة للموسم والمنطقة تبعا لخط العرض وعمق الجسم بالماء والإشعاع الشمسي بالجسم بالماء . فالإشعاع الشمسي لجسم بالماء له صلة بالإشعاع الشامل عند السطح (G λ) والتي تم حسابها تحت ظروف جوية قياسية ، فالإشعاع الشمسي فوق البنفسجي هو الأهم هنا لأنه يعني سبب رئيسي لنقص

التفاعلات الضوئية المستشعرة ( غير المباشرة) والمباشرة للسموم والملوثـات المائية .

ويتم حساب ثوابت معدل التحلل الضوئي رياضيا بحساب قيـم الكثافـة للإشعاع فوق البنفسجي بالأيام الصافية ، فقيم الإشعاع الشامل عنـد السـطح ( Gλ ) بالأيام الصافية أمكن تعديلها لأخذ عامل وجود السحب فـي الاعتبـار وما تسببه من نقص كثافة الضوء ( Fc ) :

C × ٠,٠٥٦-١ = Fc

حيث C : الكسر بالعشرات للسماء المغطاة بالسحب والذي كان بـالعديد من المدن الأمريكية في حدود ٢ .

وتبرز هنا مشكلة عند تتبع تأثير السحب وهي درجة تضعيفها للضـوء معتمدة على سمك السحب والتي في نفس الوقت تقلل الإشعاع فوق البنفسـجي في حين الضباب بالمناطق العمرانية له دورة بجانب السحب أيضا في تحديـد قيمة الإشعاع الشامل عند السطح ( Gλ ) .

وبالتعاقب فإن المركبات الممتصة للأشعة فوق البنفسجية (ب) : [ وهـي أشعة ذات طول موجي يتراوح بين ٢٨٠ - ٣٢٠ نانوميتر وتؤثر بقوة علـى امتصاص أوزون الاستراتوسفير وتظهر انخفاض كبير فـي ( PAL ) وذلـك بزيادة زاوية ( Zenith ) ] والتي بالتعاقب الموسمي تتبط بدرجة أكـبر معـدل التحلل الضوئي في UVA وهي أطوال الأشعة فوق البنفسجية والمسئولة عنـة التخليق الضوئي للأكسيجين وهي مناسبة لمعايرة قيمة (Ko ) فـي صـورة ( PAL ) أو في المركبات مع تغيرات فترة نصف الحياة لتفـاعلات التخليـق الضوئي لمركب سام في أشعة الشمس فعلى سبيل المثال مذيـب الأسـيتون يمتص ضوء الشمس بقوة في المدى ( UVB ) ، وعليه فثوابت معدل التحلـل الضوئي للمركبات التي تمتص الإشعاع (UVB ) يحدث فيها تغيرات يوم بعـد يوم للفقاريات نتيجة التذبذبات في سمك طبقة الأوزون . ويسـتخدم لحسـاب الإشعاع الشمسي على سطح أفقـي لأن الامتصـاص المـولارى يعكـس احتمالات امتصاص الفوتون وقيم الإشعاع المستخدم فـي حسـاب معـدلات التمثيل الضوئي المعبر عنها بالفوتونات : ( Einsteins / المساحة ) والوقـت

الإشعاعي الشامل عند السطح لانعكاسه ولتحويل الإشعاع الأفقـــي لضــوء كيماوي مناسب وعليه فدالة التوزيع ( $D\lambda$ ) قرب سطح جسم الماء تقـــارب نسبة متوسط مسار الضوء للعمق لإشعاع سفلي :

$$(R\lambda\ 1.2 + \theta).(R\lambda + 1) = D\lambda$$

حيث :

$R\lambda$ : نسبة الانتشار للإشعاع المباشر

$\Theta$ : زاوية الانعكاس للإشعاع المباشر ( ضوء الشمس )

وتزداد نسبة الانتشار للإشعاع المباشر $R\lambda$ بنقــص الطــول الموجــي و الإشعاع العرضي للمنطقة ، أما دالة التوزيع $D\lambda$ فغالبا ما تكون منخفضة فــي الأجسام المائية عن الهواء نتيجة تأثير الإيزاء (Collimating ) لانعكاسه أشـــعة الشمس تحت سطح الماء ونظريا فقيم دالة التوزيع للأشعة فـــوق البنفســجية قرب السطح والضوء الأزرق في الأجسام المائية الرائقـــة تســاوى ١,٣ أو أقل كذلك فقيم دالة التوزيع للضوء فوق البنفسجي كبـــيرة بالميـــاه الطبيعيـــة العكرة ذات التركيز العالي للعوالق .

وعملية التبخر بالمواد العالقة يجعل الضوء أكثر انتشارا وهو ما يعضـــد دالة التوزيع فإذا كانت الجسيمات العالقة لا تمتص الأشعة فوق بنفسجية فـــإن معدلات التحلل الضوئي يمكن أن تعزز المعلقات عند مقارنتها بمحاليل المـــاء المقطر .

باستخدام قيم الإشعاع الشمسي [ $Eo(\lambda)$ ] فإن ثوابـــت معــدل التحليــل الضوئي يمكن حسابها لعدة أماكن وأزمنة مختلفة ( مناخ التحليل الضوئـي ) ، وحساب ثوابت المعدل وهنا تكون وفترات نصف الحياة جيدة لتتبع معـــدلات التحلل تحت أشعة الشمس .

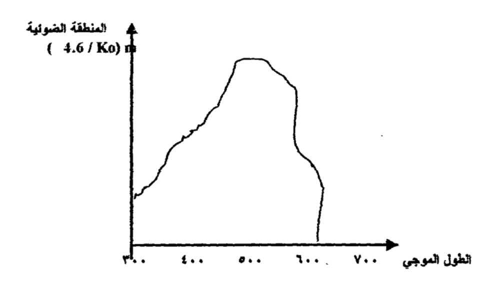
**تضعيف الضوء (Light attenuation) في البيئات المائية الطبيعية :**

يحدث تضعيف للشعاع الشمسي فوق البنفسجي المتنقل خلال المياه الطبيعية نتيجة امتصاصه أو بعثرته (Scattering) حيث يكون معظم التبعثر في اتجاه الأمام وهنا يتم حساب معامل تضعيف الشعاع الضوئي ( C ) نتيجة الانتشار على أعماق مختلفة من جسم الماء .

فالإشعاع عند عمق Z هو [ Eo ( λ ) ] وهي تقريبا $Eo(\lambda O)\, e^{-K\lambda Z}$ هي الإشعاع السطحي وفي الوسط الغير متجانس عادة ما تكون K λ صغيرة وأصغر من معامل تضعيف الشعاع الضوئي ( C ) لأن الإشعاع يقاس في جسم الماء متضمنا للتبعثر الأمامي وبجسم الماء الرائق فإن معامل تضعيف الشعاع الضوئي ( C ) تساوي نظريا أو أقل بسيطا عن K λ وبمقارنة قيم C ، K λ لمياه المحيط النظيفة في منطقة الطيف فوق البنفسجي والتي وصلت لقيم C وعلى النقيض المتوقع فتكوينها كبير .

ويعطي معامل التضعيف أحسن مقياس لنفاذية الأشعة فوق البنفسجية خلال المياه العكرة والنظيفة الطبيعية ، فمن السهل رؤية K λ بلغة منطقة الفوتونية = ٤,٦ $K\lambda^{-1}$ فصورة المنطقة لمياه محيط مفتوح عند أطول موجية تظهر كما بالصورة التالية والتي تعتبر أعمق للإشعاع فوق البنفسجي عما كان متوقع والمتراوح بين ٣٠ م للإشعاع (UVB ) والأقرب ما يكون إلى ١٠٠م للأطوال الموجبة للنطاق (UVA ) وعلية فالصورة الضوئية فوق البنفسجية تكون ٢٠-٦٠% أعمق من عمق النفاذية للإشعاع الشمسي خلال المحيط المفتوح ، شكل رقم (٢٢-٤) .

والمنحنيات التالية تلائم معظم المياه الطبيعية على الأرض فالمناطق الشاملة للأرض ومناطق ( Upwelling ) في المحيط أكثر إنتاجية ( خصوبة ) بسبب الكائنات الحية الممتصة للضوء ، فضوء الشمس لا يخترق الطبقات الأكثر عمقا في هذه المياه ولأي مساحة ما فإن تكبير( K λ ) من ٣٥٠ إلى ٧٠٠ نانوميتر يمكن حسابه تقريبا ، الشكل التالي يشرح الأبعاد المعتمدة على

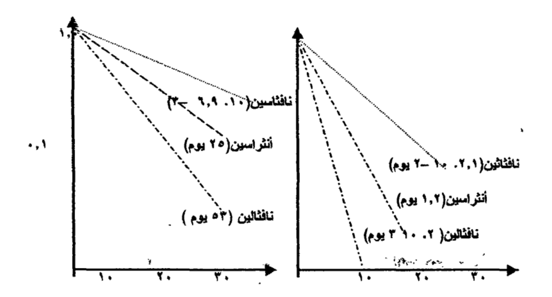



شكل رقم (٢٢-٤) : الصورة الضوئية لمياه محيط مفتوحة كدالة للأطوال الموجبة

التحليل الضوئي المباشر لثلاثة مركبات أروماتية في نوعين من مياه البحر فكانت فترة نصف الحياة للتحلل الضوئي كمتوسط للوقت والعمق ( > ٣٥ متر) موجود بين الأقواس .

وتشير البيانات بأن الاختلاف الكبير في العمق من ملوث إلى أخر ورغم تضعيف الضوء يحدث له تحليل ضوئي ضعيف ، ولكن كان سريعا لبعض المركبات على أعماق كثيرة مثل النافثاسين لقرب السطح فالنافثاسين يمتص بقوة في منطقة الطيف الأزرق بينما ماء البحر يكون شفاف منفذ ، شكل رقم (٢٢-٦) .

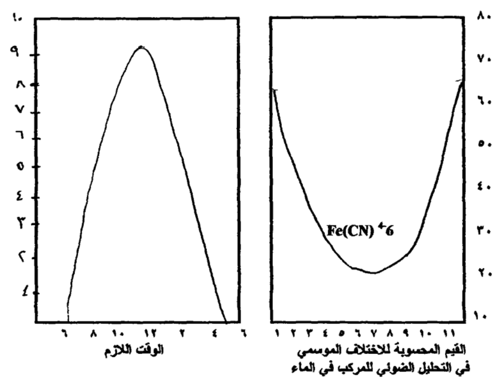
وتضعيف الضوء فوق البنفسجي في المياه المحلية (In Land ) يكون أكبر عما في داخل المحيط ، وفي هذا الصدد يستخدم مقياس روبرتسون ( Robertson) الغاطس ( Submersible Robertson mater) لقياس الطيف (erythema ) كمتوسط متخصص للطول الموجي ٣١٢ نانوميتر لزاوية زينيت ( Zenith ) وطبقة الأوزون بسمك ٠,٣٢ سم .




شكل رقم (٢٢-٥): الاعماق الممثلة والمعتمدة على التحليل الضوئي المباشر لعدة مركبات أروماتية خلال الصيف بخليج المكسيك
A :منتصف الخليج B: الماء الشامل بالقرب من Tompaz

وفي معظم المياه الطبيعية فإن تضعيف الضوء يـــزداد بنقــص الطــول الموجي المدى ٣٠٠-٥٠٠ نانوميتر وصورة المنطقة للإشعاع فوق البنفسجي (UVB ) والتي تمثل الحد الأدنى والملائم للملوثات المائية .

كذلك فالمزج أو الخلط الرأسي ( Vertical mixing ) له تأثير علـــى كميــة الضوء التي يستقبلها جزيء الملوث ، فكلما كانت الكتلة الماء مختلطة تمامــا فإن عملية التحليل الضوئي والتطاير يكون أسرع ، وعموما فالخلط الرأســي يكون بطيء في البحيرات والمحيطات عن الأنهار فخلال فترات الدفيء فـإن البحيرات والبحار يتطور بها طبقات انتشـــار تســمى طبقــات الـثرموكلين (Thermoclines ) والتي خلالها يكون الخلط بطيء ففي البحيرات يكون الخلــط أقل كثيرا أسفل طبقات الثرموكلين( Thermoclines )  وطبقة الهيبوليمون مقارنة بمنطقة الابيليمنون وغالبا ما تدخل جزئيات الملوثات البحيرات والمحيطـــات




شكل رقم (٢٢-٦) : دراسة نقص تحول سيانيد الحديد لسيانيد الهيدروجين تحت أشعة الشمس حسب اختلاف الموسم والوقت من اليوم

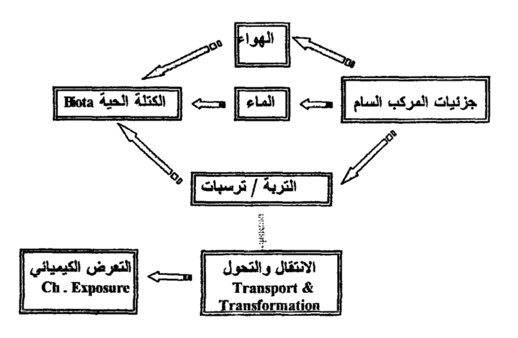
ويمكن إزالة الملوثات الهيدروفوبية لأبعد الحدود من المنطقة الفوتوزونية (Photozone) بامتصاصها بالكائنات الحية الدقيقة أو الميتة أو بترسبات عالقة تهبط لأسفل فهذه المنطقة غالبا ما تكون ضحلة ( Shallower ) عن طبقة الثرموكلين (Thermoclines ) وعليه فبمجرد انتقال الجزئيات السامة أسفل الثرموكلين يتم تحليله ببطيء خاصة إذا ما بقيت أجسام الماء في طبقات ( Stratified ) أي مصففة ومختلطة علويا .

ويتطور الموقف حيث تركيز جزئيات الملوث السام المنشطة ضوئيا منخفضة في منطقة الإيبليمنون (Epilimnon ) بالبحيرات عن منطقة الهيبوليمنون وهنا تفقد المادة خلال طبقة الابيليمنون كذلك يمكن وأن يحدث التطاير خفض في التركيز في طبقة الابيليمنون لأعماق أكثر نسبيا .

ويعتمد الخلط الرأسي في الطبقات المختلفة بمحيط أو بحيرة على سرعة الرياح بالسطح فزيادتها عن ٥م / ث تؤدي لدوائر لانجمير ( Langmuir circulations) وبالتالي سرعة الخلط الرأسي لأسفل لأرضية الانتشار أي الثرموكلين ٠ فمتوسط الرياح ( Skalar ) للمحيطات العالية تكون ٧.٧ م / ث (أي ١٥ عقدة حيث أن العقدة ٠,٦٤ م/ث) وهو ما يشير بأن الطبقة العلوية للمحيط ستكون مختلطة تماما .

**التطاير والتحلل الضوئي بالغلاف الجوي (Volatilization & Atmospheric photolysis ) :**

تعد ظاهرة التطاير عملية هامة لاختفاء الملوثات المائية والتي تتبع بعد ذلك بتحولات ضوء كيميائية في الجو كما بالشكل التالي رقم (٢٢-٧) :




شكل رقم (٢٢-٧) : التحولات الضوء كيميائية للملوثات بالجو

وهذا المسار غالبا ما يكون هـــام لجزئيـــات الســـموم الهيدروفيليـــة ذات الضغط البخاري (Vapor pressure) العالي كالبنزين والفينل كلوريد ويعد معدل الخطوة المحددة للتطاير هي الخلط الرأسي في بعض البحـــيرات وهـــو مـــا يظهر في حالة تتراكلور ايثين كذلك بعض المواد المتطايرة في البحيرات كما في زيورخ.

وعموما فالجزيئات السامة التي لها ميل كبير لتمتــص علـــى الترســبات العالقة والقاعية ينخفض معدل تطايرها فطالما أن جزئيـــات هـــذه الملــوث تبخرت فإنه يحدث لها امتصاص شديد بالجسيمات الجوية العالقـــة . وتـــأثير الامتصاص على معدلات التحلل الضوئي في الجو غير واضحة فالبـــاراثيون (Parathion) يتحلل ضوئيا بسرعة علي الأتربة والغبـــار عمـــا فـــي الحالـــة البخارية ومن جانب أخر فإن التحلل الضوئي للمركبات الاروماتيـــة عديـــدة الحلقات (Polycyclic aromatics) والممتصة على تراب (fly ash) يكون بطـــيء وهذه النتيجة لا تنعكس مع بيانات فترة نصف الحياة ولكـــون المـــاء وســـط تفاعل قطبي فإن الاحتمال هو عمليات ضـــوء كيميائيـــة كالتـــأين الضوئـــي (Photoionization) أو بالتفاعل النيوكليوفيللي الضوئي والتي تحدث في المـــاء لا تحدث على أسطح رماد جسم الذباب ولذا فكفايـــة كوانتـــم التفـــاعل لبعـــض الجزئيات الملوثة الممكن تصوره يمكن أن يكون أكبر في الماء عن الهواء .

### قياس التحلل الضوئي في البيئات المائية

**( Assessing Photolysis in Aqueous Environmental )**

وهنا توجه المناقشة للعوامل المؤثرة على معـــدلات التحلـــل الضوئـــي وقياس دور التحلل الضوئي في البيئات المائية والتي تحتاج مقارنة معـــدلات التحلل الضوئي مع البيانات الكينيتيكية والمتضمنة لعمليات انتقال وتحـــولات ويلاحظ أن البيانات الكمية والتي تتضمن التحلل المائي والعمليات الحراريـــة تكون متاحة ولكن بيانات التحولات الحيوية غالبا ما تكون غير موجودة أمـــا بيانات التحلل الضوئي فيتم أخذ متوسطاتها في الليل والنهار لسنة كاملة عنـــد خط عرض٤٠ ° بالرغم من أن قيم قرب السطح ظهر بها تأثيرات تضعيـــف الضوء .

ويلاحظ :

أ- أن التحلل الحيوي والتطاير هما أقوي عمليتين يمكن أن تحدث للمركبات الآروماتية عديدة الحلقات ( نافثالين - أنثراسين - تترانثراسين - بنزوبيرين ) في البرك (Eutrophic bond) ولكن بالأنهار (Revering) فإن التطاير والتصدير هما العاملين السائدين ، حيث كانت عملية التحلل الضوئي ( لثلاثة من المركبات الأروماتية السابقة ) أهم عملية سواء في البرك أو النهر .

ب- فترات نصف الحياة لأعمدة المياه تزداد بقوة مع الوزن الجزيئي للجزيئات الآروماتية والزيادة تعزي أساسا لزيادة الميل لهذه المركبات للامتصاص في الترسبات ويلاحظ أنها تكون غير نشطة ضوئيا عندما تمتص بالترسبات العالقة والتي تؤثر على فترات نصف الحياة المحسوبة للجزئيات ذات الوزن الجزئي العالي فإذا تحلل البنزوبيرين ضوئيا عند نفس المعدل .

ج- الأنهار التي تنظف نفسها (Self cleans themselves) بواسطة ( water borne export ) والتحلل الضوئي بها أكثر نشاطا عن البرك أو كتلة المياه الغير مخفوقة الأخرى ( Impounded ) والتصدير يكون فعال فالتحلل الضوئي يؤدي لتأثير قليل على نقص فترات نصف الحياة ، في حين التحلل الضوئي يقلل التركيز والمسافة عند ٥٠ كم .

د- أما الانهيار الميكروبي فهي عملية معنوية أثرت فيهم جميعا خاصة الانثراسين .

## كيفية أخذ وإعداد وتجهيز واستخلاص وتنقية عينات مائية ملوثة بالسموم
**(Sampling, Composting, Preparing, Extracting, & Clean up of Water Samples)**

تؤخذ أحجام العينات الماء تبعا لدرجة ومدى تلوثها بالسموم سـواء من مياه الأنهار والبحيرات العذبة والمالحة أو من مياه الآبار والمحيطات أو البحار .

وبالنسبة لعينة مياه الشرب( Drinking Water ) سواء أكانت مأخوذة مـن شبكة مواسير المياه أو من مياه الآبار فتؤخذ مباشرة عدة عينات وتخلط معـا لتكوين العينة المركبة ( Composting Sample ) ثم تؤخذ منها فيمـا بعـد عينـة مقدارها ٢ لتر للتحليل .

أما بالنسبة للعينات المأخوذة من الأنهار فتؤخذ من عدة مواقـع مختلفـة خاصة عند الانثناءات الموجودة بمسار النهر أو بالقرب من المناطق السـكنية وعند المصب وعلى أعماق مختلفة مستخدما في ذلك معدات أخذ العينـات ( Water samplers ) ثم تخلط جيدا لتكوين العينة المركبة ( Composite sample ) ثـم تؤخذ بعد ذلك عينة التحليل .

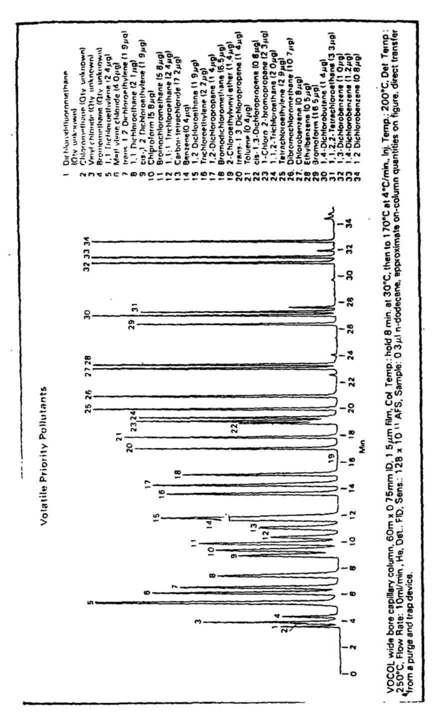
وتستخدم وحدة ( Kemmerer ) لأخـذ العينـات مـن البحـار و الأنـهار والبحيرات من أعماق مختلفة وهو عبارة عن زجاجة يتم ربطـها وتثبيتـها جيدا بحبل وبنهايته لأسفل يتصل الحبل بثقل حتى لا يلعب بها تيار المـاء وفي نفس الوقت يجذب لأسفل للعمق المطلوب كما يثبت غطاءها المصنفـر بحبل ويثبت الاثنين معا بعصا طويلة ( ماسورة ) للتحكم في العمـق وبعـد إنزال الزجاجة في العمق يتم سحب الحبل المرتبط بالغطاء فيفتـح وتمتلـئ الزجاجة بالماء ثم يتم ضغط الغطاء لقفلها مرة ثانية أو قد تستخدم وحـدة ( Esmarch sampler ) كذلك توجد وحدات أوتوماتيكية تستخدم مع مياه المجـاري المائية المتدفقة (Flowing rivers & Streams ) صممت بحيث تجمع عينـة المـاء المتدفق سريعا تبعا لدرجة تدفقه مع الوقـت كذلـك قـد تسـتخدم أعمـدة الكروماتوجرافي ( Chromatographic columns ) والمعبـأ بفحـم منشـط ( Activated charcoal ) كوحدة أخذ العينات المستمرة ( Continuos sampler ) والـذي

يدمص جزئيات السموم من الماء باستمرار حركتها عليه خلال زمن محـــــدد ويجب أن ترشح العينة قبل إجراء عملية الاســـتخلاص (Extraction) وذلـــك لفصل المواد العالقة أو الجسيمات أو الأجزاء النباتية .

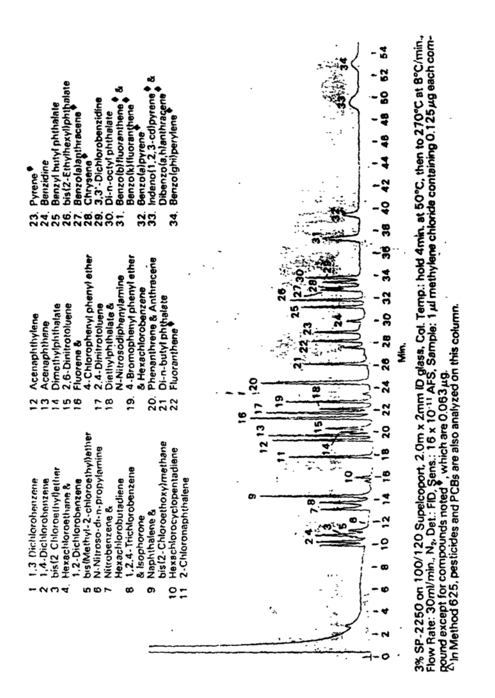
أما بالنسبة لأخذ عينات مياه البالوعات ( Waste effluent ) فيجـــب ألا يقـــل حجمها عن ٢ لتر من العينة المركبة والمأخوذة من أماكن مختلفـــة وأعمـــاق متفاوتة و أوقات مختلفة ( الصباح - الظهر - المساء) لاختلاف نوعية كـــل منهم خاصة مع وقت الأنشطة البشرية ويجب ترشـــيحها قبـــل اســـتخلاصها لإزالة الجسيمات العالقة بها كما يجب مراعاة عامل وقت أخذ العينة لأهميتـــه بالنسبة لجزئيات السموم سهلة الانهيار وتستخدم وكالة حماية البيئة الأمريكيـــة (EPA) في تحليل المكونات العضوية في مياه الصرف ( Waste Water ) جـــهاز كروماتوجرافي الغازي أو كروماتوجرافي الغازي - مطيـــاف الكتلـــة Gas Liquid chromatography – Mass Spectra ) والمجهز بأعمدة معينة مثل :

- العمود 1240- 1%SP على المادة المدعمة (Supel coprot) وثـــم فصـــل أثني عشر ملوث عضوي مختلفة عليه شكل رقم (٢٢-٨) .
- العمود 2250- 3%SP على نفس المادة المدعمة (Supel coprot) حيث تـــم فصل أربعة وثلاثون ملوث عضوي مختلفـــة غـــير متطـــايرة قاعديـــة ومتعادلة شكل رقم (٢٢-٩) .
- العمود 1000- 1%SP على المادة المدعمة (Carbopack) وثم فصل أثنـــي ثلاثون ملوث عضوي مختلف شكل رقم (٢٢-١٠) .
- العمود SPB-5 على السيليكا المنصهرة (Fused Silica) والذي اســـتخدم في فصل سبعة وخمسون ملوث عضوي مختلف شكل رقـــم (٢٢-١١) وهي مركبات ملوثة متطايرة .

قد تخزن العينات بعض الوقت لحين نقلها للمعمل وتحليلها وهنا يجـــب أن تراعى تخزين العينات المحتوية على جزئيات الســـموم الهيدروكربونيـــة العضوية المحتوية على هالوجينات حتى بدء عمليات التحليل على درجـــة ٢- ٤ °م بدون حدوث إنهيار لمتبقياتها أما جزئيات السموم الفوسفورية العضويـــة أو جزئيات السموم الكرباماتية العضوية يجب أن تحفظ على درجـــة التجمـــد ولمدة لا تزيد عن ٤ أيام لانهيارها السريع خاصة من خلال عمليات التحليـــل

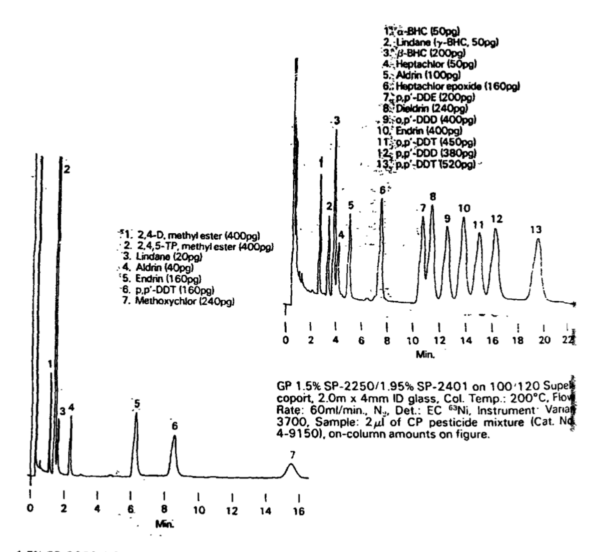



شكل رقم (٢٢-٨): منحنيات فصل الملوثات المتطايرة والظروف المناسبة للتشغيل




3% SP-2250 on 100/120 Supelcoport, 2.0m x 2mm ID glass, Col. Temp.: hold 4min. at 50°C, then to 270°C at 8°C/min., Flow Rate: 30ml/min., $N_2$, Det.: FID, Sens.: 16 x $10^{-11}$ AFS, Sample: 1 µl methylene chloride containing 0.125 µg each compound except for compounds noted◆, which are 0.063 µg.
◆ In Method 625, pesticides and PCBs are also analyzed on this column.

**شكل رقم (٢٢-٩): منحنيات فصل مواد وملوثات غير متطايرة وظروف الفصل المناسبة**




GP 1.5% SP-2250/1.95% SP-2401 on 100/120 Supelcoport, 2.0m x 4mm ID glass, Col. Temp.: 200°C, Flow Rate: 60ml/min., $N_2$, Det.: EC $^{63}$Ni, Instrument: Varian 3700, Sample: 2μl of CP pesticide mixture (Cat. No. 4-9150), on-column amounts on figure.

1.5% SP-2250/1.95% SP-2401 on 100/120 Supelcoport, 2.0m x 4mm ID glass, Col. Temp.: 210°C Flow Rate: 60ml/min., $N_2$, Det.: ECD, Sens.: 64 x $10^{-10}$ AFS, Sample: 1μl of Cat. No. 4-9145, on-column amounts on figure.

**شكل رقم (١٠-٢٢): منحنيات فصل لبعض المبيدات الحشرية ومبيدات الحشائش والظروف المناسبة للتشغيل**

المائي (Hydrolysis) وبأوعية معتمة لتأثيرها بالضوء ومحكمة القفل لتطاير بعضها أما بعد استخلاصها فيمكن حفظها لمدة ٣-٤ أسبوع وعلى درجة ١٥-٢٠ °م جدول رقم (٢٢-٣) .

يتم أخذ عينة قدرها ٤ لتر من العينة المركبة والممثلة للمصدر المراد فحصة وتوضع بقمع فصل سعة ٢ لتر ثم يضاف إليها ١٠٠ ملل من محلول ١٥% ميثلين كلوريد في الهكسان وتغلق وترج بشدة لدقيقتين ثم تترك ١٥ ثانية ويفتح الغطاء للسماح بتسريب الضغط البخاري للمذيب وللسماح بانفصال الطبقتين وتسرب الطبقة المائية ( السفلية ) لقمع ثاني ويكرر ما سبق مرتين أخريين ثم تجمع طبقات الميثلين كلوريد في الهكسان الثلاثة وتجفف من آثار الماء بامرارها على عمود كبريتات صوديوم لا مائية ويستقبل المحلول من أسفل العمود في وحدة كيودرنا دانيش Kuderna danish ) يثبت عليها عمود سنيدر ذو الثلاث كرات ( 3- ball Snyder column ) الخاص بوحدة التركيز ثم توضع بحمام مائي لتركيز المستخلص حتى ٥ ملل ( حتى لا يحدث فقد في جزئيات المركب السام المستخلص كما يجب الرج بإستمرار وهي في الحمام حتي لايحدث تسخين زائد ( Super heating ) كما يجب ملاحظة معدل تصاعد أبخرة المذيب من فوهة عمود سيندر فلا يجب وأن تنفث بقوة (Exeplled ) وهنا يجب حساب معدل الاسترجاع جدول رقم (٢٢-٤) ثم تنقل محتويات الوحدة كميا لتنقيتها باستخدام عمود فلورسيل ( ٦٠-١٠٠مش ومنشط على درجة ١٣٠ °م ± ١°م/ ١٦ ساعة حيث يتم تهيئته بتبليله (Conditioning ) بالبتروليم إيثر ( غير قبطي) وقبل انحساره عن سطح طبقة كبريتات الصوديوم اللامائية بعمود الفلورسيل يضاف مخلوط الإزاحة الأول ٦% كحول داى ايثيل اثير في البتروليم ايثير ( والمحتوى على ٢% كحول اثيانول كمادة مثبتة تمنع تكوين البيروكسيدات المؤكسدة لجزئيات السموم ) وقبل انحساره عن طبقة كبريتات الصوديوم اللامائية يضاف مخلوط الإزاحة الثاني ( ١٥% داى ايثيل اثير ) . وهكذا مع مخلوط الإزاحة الثالث ٥٠% حيث يستقبل راشح كل مخلوط في وحدة كيودرنا دانيش ( لتعريف جزئيات السموم بكل مخلوط إزاحة لاختلافها فى درجة القطبية ) وتبخرإلى ٠,٥ ملل كما سبق لتحليلها بجهاز كروماوتوجرافي الغازي السائل Gas liquid )

## جدول رقم (٢٢-٣) : مدى ثبات السموم الهيدروكربونية العضوية الكلورونية والفوسفورية والكرباماتية ومعدل الاسترجاع كل منها على فترات مختلفة

| المركب | ٪ لمعدل الاسترجاع (التركيز ١٠ ميكروجرام) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ٠,٠ | بعد اسبوع | بعد ٢ اسبوع | بعد ٤ اسبوع | بعد ٨ اسبوع |
| **مركبات ثابتة** | | | | | |
| ددت | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| ديلدرين | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| هبتاكلور | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| هتباكلورأبيوكسيد | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| اندرين | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| دد ا | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| بنزين هكساكلوريد | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| أزوبنزين | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| **مركبات متوسطة الثبات** | | | | | |
| كلوردين | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ | ١٠٠ |
| داى ميثويت | ١٠٠ | ١٠٠ | ٨٥ | ٧٥ | ٥٠ |
| ايثيون | ١٠٠ | ٩٠ | ٨٥ | ٥٠ | ٥٠ |
| ايثيل باراثيون | ١٠٠ | ٥٠ | ٣٠ | ٥ | – |
| آلدرين | ١٠٠ | ١٠٠ | ٤٠ | ٤٠ | – |
| **مركبات منخفضة الثبات** | | | | | |
| فنثيون | ١٠٠ | ٥٠ | ١٠ | – | – |
| ميتاسيل | ١٠٠ | ٦٠ | ١٠ | – | – |
| بايجون | ١٠٠ | ٥٠ | ٣٠ | ١٠ | – |
| مالاثيون | ١٠٠ | ٢٥ | ١٠ | – | – |
| أندوسلفان | ١٠٠ | ٣٠ | ٥ | – | – |
| تيلودرين | ١٠٠ | ٢٥ | ١٠ | – | – |
| ميثيل بارثيون | ٨٠ | ٢٥ | ١٠ | – | – |
| فنيورون | ٨٠ | ٦٠ | ٣٠ | – | – |
| مونيورون | ٨٠ | ٤٠ | ٣٠ | – | – |
| تراثيون | ٩٠ | ٢٥ | ١٠ | – | – |
| سيفين | ٩٠ | ٥ | – | – | – |
| ذكتران | ١٠٠ | ١٥ | – | – | – |
| ميزرول | ٩٠ | – | – | – | – |

(Chromatography) والمزود بكاشف (Detector) يختلف نوعه تبعا لنوعية المركب أو المركب أو مجموعة المركبات المراد فصلها وتقديرها .

**والجدول رقم (٢٢-٤): يبين نموذج الإزاحة لعمود الفلورسيل باستخدام مخاليط الإزاحة السابقة .**

| المركبات التى تم ازاحتها من عمود الفلورسيل باستخدام مخلوط الازاحة | | |
|---|---|---|
| **الاول (I) ٦٪** | **الثانى (II) ١٥٪** | **الثالث (III) ٥٠٪** |
| ∝ ، β ، γ 3 – بنزين هكساكلوريد ، p-p ، o-p ددا ، ددد هبتاكلور ، هبتاكلورايبوكسيد ، ديكوفول ، ترای كلوربنزين، فينثيون ، ابثيون "اندرين كحولي ، ديلدرين ، فوريت ، ايثيل بروموفوس ، ليبتوفوس ، رونيل ، كاريوفينيثون ، كاروبوفنثيون ، استروبان ، ميتوكسي كلور ، ايزودرين ، كلورودان ، داى فونات ، -Balan PCNP ، توكساقين ، داى سلفوتون ، ترای فلورالين، perthane ، كلوروبنزيد ، pheneepton | كلورديكون ، كلوربنزيلات داى كلوران ، ديلان ، اندوسلفان فنثيون ، ديكوفول ، اوفكس ، اثيون ، اندرين (كحولى – الدهيدى) ، ديلدرين ، Folpet ، آراميت ، اينلازين ، بيولان ، برولان ، كلوروبروفام ٢ ، ٤ ، د ، ٢ ، ٤ ، ت ديازنيون ، ديكاثيون ، EPN ، داى كلور بينيل ، اندرين ، نيتروفين ، ايثيل بارثيون | كلورديكون ، كلوروبنزيلات ، داى كلوران ، ديلان اندوسلفان ، اندسلفان سلفات ، اثيون ، اندرين (كحولى الدهيدى) فولبت، اترازين – سيمازين ، ميثيل وايثيل أزينفوس ، فوزالون ، DEF ، مالايثون ، بروبازين ، بروميترين ، سلفينون |

طريقة : Thompson :

١-تؤخذ عينة مياه بحجم ٥٠٠-٢٠٠٠ ملل في قمع فصل ٢ لـــتر (وكلمـا زاد حجم العينة زاد حجم ميثيلين كلوريد المضاف ) ويضاف إليـــها ١٠ جم كبريتات صوديوم لا مائية و ٥٠ ملل ميثيلين كلوريد وترج بشـــدة / ٢ دقيقة ثم تترك ١٥ ثانية ويفتح الغطاء بحذر لتسرب الضغط البخـــاري للمذيب ثم يثبت القمع للسماح بانفصال الطبقات ولتفادي تعجن كبريتـــات الصوديوم اللامائية بالقمع كما يجب الرج بشدة باستمرار .

٢-يجهز عمود (Chroma flex) بطول ٣٠٠ مللم وقطـــر داخلـــي ٢٥ مللـــم بقاعدة مسحوبة مع سدادة من الصوف الزجاجي ثم تعبأ بطبقة كبريتـــات الصوديوم لا مائية بارتفاع ٥ سم ويثبت أسفله انبونة تركـــيز ١٠ ملـــل ويثبت بها دورق ٥٠٠ ملل ويوضع كسر زجاج أو كربورانـــدم لمنـــع الفوران ثم تسكب العينة السفلي خلال قمع الفصل الثاني سعة ٢ لتر بينما تمرر الطبقة العلوية ( الميثيلين كلوريد ) خلال العمود لتجفيفها ومنه إلـــى أنبوبة التركيز لوحدة الكيودرنادانيشي .

٣-تضاف لقمع الفصل الثاني ٥٠ ملل ميثلين كلوريد ويكرر ما سبق حيـــث تمرر الطبقة المائية السفلية لقمع الفصل الثالث ويضاف إليـــها ٥٠ ملـــل ميثلين كلوريد كما سبق في حين تمرر الطبقة العلويـــة الثانيـــة لأنبـــوب التركيز بوحدة كيودرنا دانيش وهكذا حتى يتم تجميع الطبقـــات العلويـــة الثلاث في وحدة الكيودرنا دانيش .

٤- يتم توصيل دورق الكيودرنا بجهاز تبخير دانـــري (Rotary evaporator ) مثبتة بميل ٢٠ °م عن الرأس وتضبط درجة الحرارة على ٣٥ °م ويتـــم التبخير حتى ٤ ملل وهنا يزال الدورق مـــن الحمـــام وتغســـل جدرانـــه بواسطة ٤ ملل هكسان ثم تركز بتيار غاز نيتروجين حتى٠,٥ ملل .

٥-يتم تنقية المستخلص المركز بعمود سيليكا جيل الذي يعبأ حتـــى ارتفـــاع ١٠ سم سيليكا منشطة ثم توضع طبقة بارتفاع ٣ سم كبريتات صوديـــوم لا مائية .

٦-ويبلل العمود(Prewetting ) بواسطة ١٠ ملل هكسان وقبل انحسارها عن سطح طبقة كبريتات الصوديوم اللامائية يثبت أسفل العمود أنبوبة طرد مركزي سعة ١٥ ملل ثم ينقل المستخلص المركز كميا بماصة للعمود.

٧-قبل انحسار طبقة الهكسان عن سطح طبقة كبريتات الصوديوم اللامائية ترفع أنبوبة الطرد المركزي وتوضع أنبوبة ثانية (II) ثم يزاح عمود السيليكا بواسطة ١٥ ملل بنزين وهكسان (٤٠-٦٠) وتعد هي القطفة الثانية (Fraction II) .

٨-يتم وضع أنبوبة طرد مركزي ثالثة III ورابعة وتنزاح الثالثة بواسطة ١٥ملل أسيتونتريل في البنزين (٥-٩٥) بينما تزاح القطفة الرابعة بواسطة ١٥ ملل أسيتون وميثيلين كلوريد (٢٥-٧٥ ) حيث تحتوى على المركبات الأكثر قطبية ومشتقاتها .

٩-تبخر المستخلصات الأربعة بتيار النتروجين على حرارة المعمل ويتم تركيز القطفة الأولى I ، الثانية II ، لحجم ٢ ملل ثم تغسل جوانب الأنبوب بواسطة ١,٥ ملل هكسان ويتبخر حتى ١٥ ملل ، أما القطفة الثالثة III والرابعة فيتم تبخريها حتى ٥ ملل و تغسل جوانب الأنبوب بالهكسان حتى حجم ٥ ملل جدول رقم (٢٢-٥) .

١٠- تحلل القطفة II ، III بالكروماتوجرافى الغازي بكاشف اللهب الضوئي (FPD) لتوقع احتوائها على الهيدروكربونات العضوية الفوسفورية أو المحتوية على فوسفور والكبريت او الكرياماتية والشكل التالي رقم (٢٢-١١) يوضح فصل بعض الملوثات الفينولية الحامضية والنيتروز أمينات القاعدية والهيدروكربونات العضوية المكلورة .

١١- ولاشتقاق المركبات الكرياماتية بالقطفتين II ، III يضاف ½ ملل محلول٢ ،٤- داى نيتروفينيل ايثر بالأسيتون ١% ثم ٥ ملل منظم بورات الصوديوم ٠,١ مول ($Na_2B_4O_7$) ودرجة pH ٩,٤ مع ٠,١ مول من كل من القطفة II ، III ثم تضاف الجوهر السابق لإنبوبتى الطرد المركزي ولكن بدون المركب ( بلانك) وتغطى وتحضن على درجة

٧٠م/ ساعة في حمام مائي ثم يضاف ١ ملل هكسان لكل أنبوبـــة وتـــرج ٣ دقائق ثم تسمح لها بالانفصال ويؤخذ ٤ ملل من الطبقة العلوية ( هكســـــان ) للتحليل .

جدول رقم (٢٢-٥): معدل استرجاع لمجموعة من المركبات من خلال عمود السيليكا والإزاحة بمذيبات متدرجة القطبية .

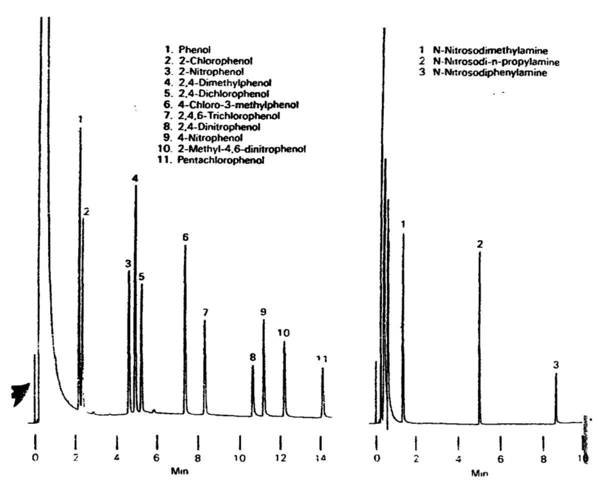
| المركب | التركيز ppb | Ex٪ | I | II | III | IV | كلي |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| امينوكارب | ١٠ | ٩٠ | – | – | ٥٩ | – | ٥٩ |
| بنزين هكساكلوريد( γ) | ٠,١٢ | ٩٠ | ١٦ | ٥١ | – | – | ٦٧ |
| هبتاكلور | ١٨ | ٩٠ | ٧٩ | – | – | – | ٧٩ |
| الدرين | ٢٠ | ٨٩ | ٨٨ | – | – | – | ٨٨ |
| Parthane | ٦٦,٥ | ٨٩ | ٨٠ | ١٥ | – | – | ٩٥ |
| PCNP | ٠,١ | ٨٧ | ٨٨ | – | – | – | ٨٨ |
| كلوردان | ١,٥٤ | ٨٥ | ٨٩ | ١ | – | – | ٩٠ |
| ديكلون | ١٣,٤ | ٨٥ | – | ٧٩ | – | – | ٧٩ |
| ميركس | ٢,٣٥ | ٨٣ | ٨٣ | – | – | – | ٨٣ |
| ترايثيون | ٤٨ | ٩٩ | – | ٩٣ | – | – | ٩٣ |
| EPN | ٦٠ | ٩٩ | – | ٩٦ | – | – | ٩٦ |
| فينتروثيون | ١٢ | ٩٩ | – | ٨٤ | – | – | ٨٤ |
| ايثيل باراكسون | ٤٠ | ٩٩ | – | – | ٩٠ | – | ٩٠ |
| ميثيل باراثيون | ١٦ | ٩٩ | – | ٩٣ | – | – | ٩٣ |
| فينكابثيون | ٦٠ | ٩٩ | – | ٩٨ | – | – | ٩٨ |
| دورسبان | ٤ | ٩٩ | – | ٨٧ | – | – | ٨٧ |
| DCPA | ٠,٥ | ٩٨ | – | ٨٤ | – | – | ٨٤ |
| داي فونات Dyfonate | ٢٠ | ٩٨ | – | ٧٨ | – | – | ٧٨ |
| ميثيل باراكسون | ٣٦ | ٩٨ | – | – | ٩٠ | – | ٩٠ |
| فوريت (ثميت ) | ١,٣ | ٩٨ | – | ٥٦ | – | – | ٥٦ |
| ددد ( بارا – بارا ) | ٠,٨٠ | ٩٧ | ٩٤ | – | – | – | ٩٤ |
| ديلدرين | ٠,٧٢ | ٩٧ | – | ٩٦ | – | – | ٩٦ |
| ديلان | ٢,٤٢ | ٩٧ | – | ٩٤ | – | – | ٩٤ |
| بروفوس | ٢ | ٩٧ | – | – | ٩٦ | – | ٩٦ |
| ددا (بارا – بارا ) | ٠,٤٥ | ٩٦ | ١٠١ | – | – | – | ١٠١ |
| ديرين | ٨,٧ | ٩٥ | – | ٧٧ | – | – | ٧٧ |
| كاربوفيوران | ١٠ | ٩٥ | – | ٤ | ٩٤ | – | ٩٨ |
| ددت (ارثو – بارا ) | ١,٠٥ | ٩٤ | ٩٣ | – | – | – | ٩٣ |
| مثيوكارب | ١٠ | ٩٤ | – | ٥٥ | ٥٧ | – | ١١٢ |
| رونوكسون Ronnoxon | ١٢٠ | ٩٤ | – | – | ٩٢ | – | ٩٢ |
| كاربوفينوكسون | ٨٠ | ٩٤ | – | – | – | – | – |
| ٤,٢– د (استرثيونيل) | ٤,٠٨ | ٩٣ | – | – | ٩٠ | – | ٩٠ |
| أروكلور (١٢٥٤) | ٢٥,٦ | ٩٣ | ٩٦ | – | – | – | ٩٦ |

تابع جدول رقم (٢٢-٥):

| المركب | التركيز ppb | Ex% | I | II | III | IV | كلي |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ٢ و ٤-د (أستر ميثوكسي ايثانول) | ٨,٦٥ | ١٠٩ | – | ٩ | ٩٠ | – | ٩٩ |
| ٢,٤,٥ - ت (ايزو الكيل استر) | ٦,٠٥ | ١٠٩ | – | ٩٧ | – | – | ٩٧ |
| ديازينون | ٢٠ | ١٠٨ | – | – | ١٠٤ | – | ١٠٤ |
| فوسفيل (ليبتوفوس ) | ٢٠٠ | ١٠٧ | – | ٩١ | – | – | ٩١ |
| ٢,٤-د (استر ايزو الكيل) | ٣,٢٨ | ١٠٥ | – | ٩٥ | – | – | ٩٥ |
| اندرين | ١,١١ | ١٠٥ | – | ٩٨ | – | – | ٩٨ |
| ددت (بارا - بارا) | ١,٥٨ | ١٠٤ | ٩٨ | – | – | – | ٩٨ |
| مالاكسون | ٨٠ | ١٠٤ | – | – | – | ٥٠ | ٥٠ |
| ٢,٤,٥- ت (استر بيوتيل ايثانول) | ٣ | ١٠٣ | – | ٧١ | ٢٣ | – | ٩٤ |
| تدیون | ٢,٩٩ | ١٠٣ | – | ١٠٢ | – | – | ١٠٢ |
| توكسافين | ٢٢,٣ | ١٠٣ | ٩٣ | – | – | – | ٩٣ |
| دلناف | ٢٨ | ١٠٣ | – | ٧٢ | ١٧ | – | ٨٩ |
| ٢,٤,٥- ت استربيوتيل | ٢ | ١٠٢ | – | ٩٩ | – | – | ٩٩ |
| DEF | ٢٤ | ١٠٢ | – | – | ٩٠ | – | ٩٠ |
| Dichlofenthion | ١,٦ | ١٠٢ | – | ١٠٢ | – | – | ١٠٢ |
| زولون(فوزالون) | ٤٠٠ | ١٠٢ | – | ٩١ | – | – | ٩١ |
| ايثيل باراثيون | ١٦ | ١٠١ | – | ٩٩ | – | – | ٩٩ |
| أترازين | ٦٦,٥ | ١٠١ | – | – | ٩٩ | – | ٩٩ |
| Bux | ١٠ | ١٠١ | – | – | ٩٣ | – | ٩٣ |
| كابتان | ٦,٥ | ١٠٠ | – | – | ١٠٠ | – | ١٠٠ |
| بروبكسر | ١٠ | ١٠٠ | – | – | ٩٩ | – | ٩٩ |
| فوليت | ١,٥ | ١٠٠ | – | ١٣١ | – | – | ١٣١ |
| رونيل | ٤ | ١٠٠ | – | ٩٦ | – | – | ٩٦ |
| اثيون | ٢٠ | ١٠٠ | – | ٩٤ | – | – | ٩٤ |
| مالاثيون | ٤ | ١٠٠ | – | – | ٨٧ | – | ٨٧ |
| بنزين هكساكلوريد(α) | ٠,٤٧ | ٩٩ | – | ٨٨ | – | – | ٨٨ |
| بنزين هكساكلوريد(λ) | ٠,٠٩ | ٩١ | ٧٦ | ٤ | – | – | ٨٠ |
| كلوربنزيد | ٠,٤٧ | ٩١ | ٦٢ | – | – | – | ٦٢ |
| ثيودان(اززوسفان) | ٠,٥٣ | ٩١ | ٢٤ | ٨٠ | – | – | ١٠٤ |
| هبتاكلور ابيوكسيد | ٠,٣١ | ٩١ | – | ٨٩ | – | – | ٨٩ |

تابع جدول رقم (٢٢-٥):

| المركب | التركيز ppb | Ex٪ | I | II | III | IV | كلي |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| فينثيون | ١٢ | ٩٣ | – | ٧٦ | – | – | ٧٦ |
| ناليد(ديروم) | ٥٦ | ٩٢ | – | – | ٤٥ | – | ٤٥ |
| داي سيستون | ٢,٦ | ٩٢ | – | – | – | – | – |
| دياكسون | ١٠ | ٩٢ | – | – | – | ٧٢ | ٧٢ |
| اميدان(فوسمت) | ٢٢٠ | ٨٢ | – | – | ٨٥ | – | ٨٥ |
| رولين (Ruelen) | ٩٠ | ٨٠ | – | – | – | ٥٨ | ٥٨ |
| ميثيل ازينفوس (جوثاثيون) | ٣٢٠ | ٧٨ | – | – | ٨٨ | – | ٨٨ |
| ٢,٤-د (استرايزوبروبيل) | ٣,٢٨ | ٧٥ | – | ٧١ | – | – | ٧١ |
| هكساكلوروبنزين | ٠,٢٠ | ٧٤ | ٩٦ | – | – | – | ٩٦ |
| كيبون | ٣,٦٤ | ٧٢ | – | ١٨ | ٨ | – | ٢٦ |
| سيمازين | ٦٦,٥ | ٧١ | – | – | ٢٨ | – | ٢٨ |
| زكتران | ١٠ | ٦٩ | – | – | ٥٨ | – | ٥٨ |
| فوسدرين | ٦ | ٦٩ | – | – | ٣٢ | ٣٣ | ٦٥ |
| كارباريل | ١٠ | ٦٤ | – | – | ٦٨ | – | ٦٨ |
| CPEC | 0>27 | 63 | - | ٤١ | – | – | ٤١ |
| فوسفاميدون | ٨٠ | ٤٣ | – | – | – | ٤٣ | ٤٣ |
| داي ميثويت | ٢٤ | ٤٠ | – | – | – | ٦٠ | ٦٠ |
| بيدرين | ١٢٠ | ١٧ | – | – | – | ١٥ | ١٥ |
| أزودرين | ٧٢ | صفر | – | – | – | – | صفر |




SPB-5 fused silica capillary column, 15m x 0.53mm ID, 1.5 $\mu$m film

Phenols: Col Temp.: 2 min. at 75°C, then to 180°C at 8°C/min. and hold 1 min., Inj. & Det. Temp.: 250°C, Flow Rate: 15ml min., He, Det.: FID, Sens.: 16 x $10^{-11}$ AFS, Sample: 1 $\mu$l phenols standard in methylene chloride, 50n each component, direct injection.

Nitrosamines: Col Temp.: 2 min. at 35°C, then to 200°C at 20°C/min. and hold, Inj. Temp.: 240°C, Det. Temp.: 270°C, Flow Rate: 20ml/min., He, Make-up Gas Flow: 15ml/min., $N_2$, Det.: NPD, Sens.: 16 x $10^{-11}$ AFS, Sample: 1 $\mu$l nitrosamines standard in hexane, 5ng each component, direct injection.

**شكل رقم (٢٢-١١) : فصل بعض الملوثات البيئية الفينولية الحامضية والنيتروز أمينات القاعدية**

**أخذ وأعداد وتجهيز واستخلاص وتنقية عينة مياه ملوثة بمركبات حمض الكلوروفينوكسي والأحماض العضوية المكلورة والكلوروفينولات :**

١-يؤخذ عينة المياه الملوثة بحجم لتر من العينة المركبة بعد ترشيح أي مواد عالقة بها وتوضع في قمع فصل سعة ٢ لتر ويتم تحميض العينة حتى pH = ٢ باستخدام حمض الكبريتيك .

٢-ثم يضاف ١٥٠ ملل داى إيثيل إيثر لقمع فصل ويرج بشدة لمدة دقيقة ثم يترك ١٥ ثانية ويفتح غطاء القمع لتسريب الضغط البخاري للمذيبات ثم يترك ١٠ دقائق للسماح بانفصال الطبقات حيث يحتفظ بالطبقة العلوية بالقمع بينما يسمح للطبقة السفلية ( المائية ) بالتسريب لقمع فصل ثاني سعة ٢ لتر يضاف إليها ٥٠ ملل داي إيثيل إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ثم يترك ١٥ ثانية ويفتح غطاء القمع لخروج أبخرة المذيبات وتترك عشرة دقائق للسماح بانفصال الطبقات ويحتفظ بالطبقة العلوية بالقمع بينما تسرب الطبقة المائية ( السفلية) لقمع فصل ثالث ٥٠ ملل داى إيثيل إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ثم يترك ١٥ ثانية ويفتح غطاء لتسويب الضغط البخاري للمذيبات ثم يترك على الحامل للسماح بانفصال الطبقات وهنا تمهل وتصرف الطبقة المائية السفلي وتؤخذ الطبقات الثلاث طبقات علوية بأقماع الفصل الثلاث للتركيز .

٣-تجهيز وحدة كيودرنا دانيش ويجمع بها الطبقات العلوية الثلاثة ثم يضاف ٢ ملل من محلول ٣٧% بوتاسا( بوزن ٣٧جم بوتاسا كاوية في ١٠٠ ملل ماء ) ثم يضاف١٥ ملل ماء ثم يتم توصيل عمود سيندر ذو الثلاث كرات وتوضع الوحدة في حمام مائي على درجة الغليان لتبخير الداي إيثيل إيثر لمدة ٦٠ دقيقة .

٤-تنقل محتويات أنبوبة التركيز القاعدية لقمع فصل سعة لتر١٠ ملل ثم يضاف ٢٠ ملل داى إيثيل إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ثم يترك ١٥ ثانية ويفتح غطاء لتسريب الضغط البخاري للمذيبات ثم يترك فترة للسماح بانفصال الطبقتين ويسمح للطبقة السلفي ( المائية ) لقمع فصل ثاني يضاف إليه ٢٠ ملل داى إيثيل إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ثم بحذر بفتح غطاء القمع وتترك لانفصال الطبقتين وتهمل طبقة الأثير أيضا .

٥-ويتم تحميض الطبقة المائية المحتوية على المركبات بحجم ٢ ملل حمض كبريتيك مثلج ثم يضاف ٢٠ ملل داى إيثيل إيثر ويغطى وترج لدقيقة ثم يفتح غطاء ثم يترك فترة عشرة دقائق للسماح بانفصال الطبقات ويسمح بخروج الطبقة السلفية ( المائية ) لقمع فصل ثاني بينما تؤخذ طبقة الأثير في دورق مخروطي (Erlenmeyer- flack) يحتوى على ٠,٥ جم كبريتات صوديوم لا مائية .

٦- ثم يعاد استخلاص الطبقة المائية الحمضية باستخدام ١٠ ملل داى ايثيل ايثر ثم تجمع طبقات الداى إيثيل إيثر بالدورق المخروطي وتترك مدة مع كبريتات الصوديوم اللامائية/ ساعتين مع لفها معا في المحلول (Swirling) من فترة لأخرى.

٧-يتم تجميع مستخلص الداى إيثيل إيثر في الكيودرنا دانيش مع غسل قمع الفصل والدورق بثلاث دفعات من الداى إيثيل إثير بحجم لا يتعدى ١٠ ملل ثم يوضع قطع زجاج بأنبوبة التركيز المدرجة لمنع الفوران ويتم توصيل عمود سيندر ذو الثلاث كرات ويوضع في حمام مائي للغليان للتركيز حتى ٥ ملل ويراعى ألا يقل التركيز عن ذلك حتى لا يحدث تسخين زائد .

٨-يتم غسل الدورق بأقل كمية من الداى إيثيل إيثر ثم يثبت عمود سيندر المطور إلى أنبوبة التركيز وتوضع في حمام مائي يغلي للتركيز حتى ٠,٥ ملل بعد أن تبرد وتكون بذلك معدة للتقدير .

## أخذ وإعداد وتجهيز واستخلاص وتنقية عينة مائية ملوثة بأحماض حرة:

١-حيث يؤخذ عينة مائية بحجم ٥٠٠ ملل من العينة المركبة بعد ترشيحها لإزالة المواد والجسيمات العالقة بها ثم يضاف إليها حمض كبريتيك مركز نقطة نقطة حتى تصل تركيز أس أيون الهيدروجين ٣ من خلال ٤-٦ نقطة ثم تضاف ١٠ جم كبريتات صوديوم لا مائية و ٥٠ ملل ميثيلين كلوريد وترج بشدة لدقيقتين ثم بحذر بفتح الغطاء لتسريب الضغط البخاري للمذيبات ثم يترك ١٥ دقيقة للسماح بانفصال الطبقات ثم تكمل خطوات ٢، ٣، ٤ من طريقة Thompson .

# الباب الثالث والعشرون

# تلوث التربة / الترسبات بالسموم والملوثات البيئية

## تلوث التربة / الترسبات بالسموم والملوثات البيئية :

تحتل مشكلة تلوث البيئة مرتبة متقدمة بين المشكلات التي يواجهها العالم اليوم خاصة مع التطور الصناعي والتقني بها فهما المسئولان عن تفاقم الضرر بالبيئة ومكوناتها فالنظام البيئي ومكوناته هو إطار الحياة ومصدر موارد الثروة الطبيعية فيها.

وتعد التربة هي الطبقة السطحية من القشرة الأرضية والتي تعيش على سطحها الإنسان والكائنات الحية الحيوانية والنباتية فهي الوسط الذي ينمو فيه النباتات ويعيش على سطحها الإنسان ويعيش على سطحها وبداخلها الكثير من الكائنات الحية خاصة الدقيقة منها كالفطريات والبكتريا .

وربما تأخذ مظاهر تلوث الهواء والماء كما سبق الطابع الحاد والمباشر ( Acute and Direct phase ) وذو تأثير سريع على حياة البشرية مما حدا الدول الصناعية المتقدمة على سن قوانين لحماية الهواء الجوي والمياه من التلوث ومن ناحية أخرى فإن مظاهر تلوث التربة ذات طابع بطيء ممتد المفعول تراكمي وغير مباشر على البشر والحيوان و الإنتاج النباتي فهو تراكم ممتد لمواد غريبة (Xenobiotics) بها تتمتع بتركيب كيمائي يخالف التركيب الطبيعي والكيميائي لأنواع التربة فتلوثها مما يؤدي بدورة لتغيير في صفاتها الطبيعية والكيميائية والبيولوجية وقد يكون تركيز هذه الملوثات منخفض جدا ولكنها ذات فائدة عظيمة للتربة مثل الفضلات الحيوانية والآدمية المسمدة للتربة لتعددها وتنوعها وتفاوتها من حيث تركيبها الطبيعي والكيميائي .

وكما سبق تعد حركة جزئيات هذه الملوثات بين حبيبات التربة من العوامل الرئيسية لانتشار الملوثات بها خاصة وأن معدل انهيار(Degradation ) وتمثيل (Metabolism ) جزئيات الملوثات في طبقات التحت تربة تتطلب المزيد من الدراسة والبحث باستثناء الميكروبات والتحولات الغير حيوية ومعدنة الجزئيات .

والتربة كإحدى مكونات النظام البيئي ( Ecosystem Component ) والتي تمثل الوسط النامية فيه المحاصيل الغذائية المختلفة والمستخدمة في الغذاء الآدمي والحيواني عرضي للتلوث والذي يزداد يوما بعد يوم بتقدم التكنولوجيا والذي يصل إليها بطريق مباشر أو غير مباشر ( غير متعمد ) وهو ما استرعى انتباه عدد كبير من العلماء لدراسة مستوى التلوث بالتربة بمتبقيات المواد السامة على المدى القريب أو البعيد ، خاصة وإذا ما كان في بلد تمثل الزراعة فيها ركنا أساسيا لاقتصادها القومي وتهديده يمثل بالضرورة تهديدا لمقدرة التربة الإنتاجية علاوة على تأثيرها على صلاحية ونوعية المنتج الزراعي النامي بها كانعكاس لتدهورها التدريجي هذا بجانب إذا ما أخذنا في الاعتبار الكيماويات الزراعية (Agrochemicals) و المغالاة والتكثيف الغير متزن في ميزان الأسمدة الزراعية والتي لا يستفيد منها النبات إلا بقيمة قليلة منها والباقي يغسل مع ماء الري أو يتطاير حيث يبلغ الفقد السنوي فيها حوالي ٢.٢ مليون طن وهو ما يجسم خطورة المشكلة خاصة من جانب ما تحتويه هذه الأسمدة الكيماوية من مركبات ثانوية (By-products ) كالرصاص والكادميوم والنيكل والزنك و النحاس مع الأسمدة الفوسفاتية كشوائب بها والنترات والنتريت والبيوريت بعد استخدام سماد يوريا .

كما تناول علماء التوكسيكولوجي أثر هذه المتبقيات السامة العكسي والغير عكسي (Reversible and Irreversible toxic effects ) على الجانب الحيوي للتربة وفي نفس الوقت على الصفات الطبيعية والكيميائية للتربة نفسها مع دراسة أثر نوعية التربة على السلوك ( Behavior ) ومآل (Fate ) هذه المتبقيات في الأنظمة كرد فعل متبادل بينهما كذلك العوامل المتشابكة والمعقدة التي يشملها هذا الفعل المتبادل والسعة المائية ( Water Holding Capacity WHC ) والنشاط الميكروبي بها (Microbial activity ) فتعتمد فاعلية جزيئات الملوثات السامة على الخواص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية للتربة ويتأثر مدى نجاح ذلك ويتحدد على مدى تأثير وتداخل هذه العوامل مع بعضها البعض ومع الخواص الطبيعية ( معدل الذوبان - الضغط البخاري واللزوجة - درجة الحموضة) والكيميائية لجزيئي الملوث السام .

ولقد درس مآل جزئيات السموم والعوامل المؤثرة علـــى سـلوكها مثـل الادمصاص ( Adsorption ) والتشرب (Leaching ) والحركة (Mobility ) ســـواء الحركة الرأسية أو الأفقية (Downward or Horizontal movement ) ولكــن يبقــى إمكانية التصور الكامل لهذه العمليات في صورة إنمـــوذج (Model ) تمثيلــي مصغر لهذا النظام البيئي (Micro Ecosystem ) لدمج هذه العوامــل معــا فــي محاولة للوصول لتصور كامل يفي بشرح مآلها .

كذلك أدي التنوع المتفرد والكبير لمبيدات الآفات (Pesticides ) في الآونــة الأخيرة خاصة إذا ما أخذنا في الاعتبار احتمالية الاســتخدام الغــير واعــي والعشوائي بجانب الاستخدام المباشر لها على التربة كمبيدات التربـــة Soil) Pesticides) سواء أكانت للحشائش : (Herbicides) أو للفطـــر (Fungicides) أو للبكتريا (Bactericides) أو للنيمـــاتودا: (Nematicides) أو للقواقــع (البزاقــات) Mollucosides وهو ما يوضح التنوع الكبير والمنفرد الذي يشير إلى تنـــوع و اختلاف التركيب الكيميائي لكل نوع منها ومدى التلوث الناجم عن ذلك ولــق كانت أكثر المركبات استخداما في هـــذا الشــأن هــي مركبــات : الــددت والديلدرين و ٤،٢ - د وهي ما تتميز بدرجة ثبات عالية خاصة فــي التربــة فتصل فترة نصف حياتها ( $t_{0.5}$ ) لسنوات أما المركب الأخـــير فقــد قــامت الولايات المتحدة الأمريكية وكما أشارت إحصائية المجلس الوطني الأمريكــي برشه خلال عشرة سنوات (١٩٦٢ - ١٩٧٢) على فيتنــام وعلــى مســاحة قدرها مليون ونصـــف هكتــار حيــث كــانت الكميــة التــي تــم رشــها ٦٠،٠٠٠،٠٠٠ كيلوجرام بواقع ٤٠ كجم / هكتار وذلك بهدف التخلص مــن الغابات الفيتنامية والتي يختفي أسفلها الجنود الفيتناميون حتي تظهر بوضــوح من الجو وكانت نتيجة ذلك العمل الإجرامي ظهور العديــد مــن التــأثيرات المرضية الوراثية الخطيرة من تشوهات خلقية (Teratogenesis) خاصة بالأجنــة والمتبلورة في الضعف العقلي واضطرابات في الحركــات وعــدم التوافــق الحركي والتفاوت لردود الفعل كذلك عدم وجود أطراف أو تشوه في تكوينــها كذلك أدت لتشوهات في العمود الفقري وكانت نسبة التشوه عالية في الأطفــال حديثي الولادة فكانت في سنة ١٩٦٢ بمعدل ٢٠ حالة في الألف وبلغت عــام ١٩٦٩ إلى ١١٢ حالة في الألف وزادت الأعراض من حيث تشــقق ســقف الحلق والشفاه وتقرح التشققات وانتهت بسرطان الكبد والتي بلغت نسبته ثلاثة

أضعاف عام ١٩٦٧ . ولقد أثبت العالم Truhant أن سبب هذه التأثيرات إنما يرجع لمادة الديوكسين والتي تعد كناتج ثانوي (By-product) يوجد وبكمية ضئيلة عند تصنيع المركب السابق (٢،٤ – د) والتي لا تتفك بيولوجيا بالجسم ولكنها لا تتفكك إلا على النبات فقط وبعد مدة طويلة قد تصل شهرين .

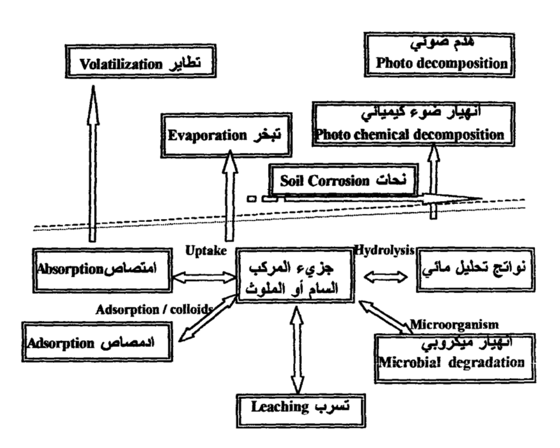
كذلك من الأهمية بمكان الأخذ في الاعتبار أن الكائنات الحية الدقيقة والمستهدفة بالمعاملة بعد موتها وتحللها فإنها تعيد إضافة متبقيات هذه المركبات أو ممثلاتها مرة أخرى للتربة هذا بجانب بقايا المحاصيل المعاملة والتي تترك بالتربة عقب الحصاد مثل المجموع الجذري وجزء من الساق ( كما يحدث مع محصول الذرة والقصب والقمح والشعير ) والتي تحتوي بدورها على نسب من هذه المتبقيات والتي غالبا ما يتم حرثها وتقليبها في التربة بهدف زيادة المحتوى العضوي لها .

## ديناميكية إدمصاص وانفراد وحركة السموم بحبيبات التربة والعوامل المؤثرة عليها

بمجرد أن تجد السموم والمواد الكيميائية الأخرى طريقتها للبيئة فإن الجزء الأعظم منها يصل للتربة وفي بعض الأحيان تعمل التربة والترسبات كبالوعة لهذه المتبقيات السامة من خلال النقل الملائم لجزئيات السموم ثم الادمصاص (Adsorption ) والتشرب لها (Leaching ) مع العلم هنا أنه قد تحدث لبعض الجزئيات انفراد (Release ) أو تطاير(Volatilization ) أو تبخر (Evaporation ) أو انهيارها الكيماوي أو الميكروبي ( Chemical or Microbial Degradation) أو انتقالها عبر حبيبات التربة (Transportation ) أو تحللها المائي أو الضوئي (Hydrolysis & Photolysis ) شكل رقم (٢٣-١) .

وكل هذه العمليات لها دور في النهاية على مظاهر سلوك ومصير أو مآل هذه السموم وكما يلاحظ أنها عمليات طبيعية وكيميائية ترتبط بقوة لكل من الصفات الطبيعية والكيميائية لكل من جزيئي الملوث والتربة بالإضافة للعوامل البيئية خاصة العوامل المناخية منها .






شكل رقم (٢٣-١) : سلوك مآل جزيئات مركب سام بالتربة .

ومن الأهمية بمكان في هذا الصدد ألا ننسى الدور الفعال الــــذي تلعبــه الكتلة الحية (Biota) في التربة سواء أكانت كائنات حية دقيقة أو حيوانـــات لا فقارية ٠٠٠٠٠٠٠ ودور معامل التوزيع التجزيئي بها .

وتؤثر ظاهرة الأدمصاص (Adsorption) بطريقة مباشرة أو غير مباشـــرة في مستوى متبقيات السموم البيئية والزراعية على وجهة الخصوص والتـــي وصفت وكما سبق بأنها تعمل كبالوعة (Sink) للعديد من جزيئـــات الأنـــواع

العديدة من السموم ويكون من الأهمية بمكان في هذا الصدد التفـــهم الكـــامل لطبيعة ظاهرة الادمصاص( Adsorption phenomena )
ولما لها من أثر فعال ومحدد لتأثير الكثير من العوامل الأخرى .

فجزيئات السموم المختلفة لها درجات ميل مختلفة للادمصاص والارتبـــاط بجزيء الطمي أو المحتوى العضوي (Organic Matter) خاصة الحاملة منـــــها لشحنة سالبة في نفس الوقت فإن نسبة ما منها تذوب بمحلول التربة وتشـــكل بدورها سعة تبادلية كاتيونية عاليـــة (High Cationic Exchange Capacity) تبعـــا لنوع وطبيعة التركيب الكيميائي لجزيئات التربة وطبيعة التركيب الكيميـــائي لجزيء الملوث والتي على أساسها تختلف درجة الاتزان بينهما ولهذا تـــأخذ معظم عمليات الادمصاص وقت قصير للوصول لحالة الاتزان وذلــــك مـــع الأخذ في الاعتبار درجة حرارة التربة وعامل أس تركيز أيون الـــهيدروجين (pH) وهنا يكون معدل اللاادمصاص (الانفراد (De-sorption) ) أكثر بطئا .

وعملية الادمصاص قد تكون طبيعية نتيجة وجود قوى فـــاندر فـــالس أو لارتباط هيدروجيني أو لتكوين معقدات بينهما أو لادمصاص كيميـــائي مثـــل التبادل الأيوني وانتقال البروتونات على أسطح الحبيبة أو في الوسط الســـائل بينهما أو تكوين البروتونات .

ويمكن وصف وتمثيل بيانات الادمصاص للملوث على حبيبـــات التربـــة بأيزوثرم فرويندليش ( Freundlich isotherm ) وهي :

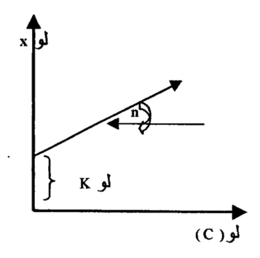
**X (كمية الملوث المدمص)// M (وحدة كتلة التربة المدمصة)=K (ثابت يصف امتـــداد الادمصاص) . C" (التركيز عند الاتزان للمركب)**

حيث (n) تصف طبيعة الادمصاص وهي أقل من ١ وأكبر من الصفر

وغالبا ما تتحول هذه المعادلة إلى خط مستقيم بأخذ لوغاريتم طرفيها :

لو X = لو K + n لو C

وبتوقيع قيم لو x على المحور الصادي وقيم لو C على المحور السـيني نحصل على خط مستقيم يتقاطع مع المحور الصادي بقيمة لو K ويمثل ميـل الخط قيمة (n) شكل رقم (٢٣-٢) .



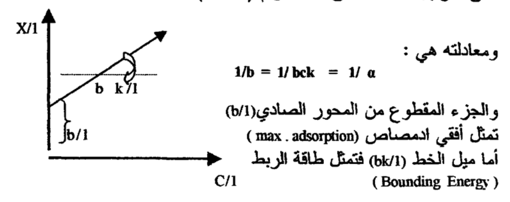

شكل رقم (٢٣-٢) : معادلة الخط المستقيم لفرونيدليش

وتستخدم هذه المعادلة فـي وصـف ادمصـاص جزئيـات السـموم الفوسفورية على أسطح حبيبات التربة كذلك بعض الأيونـات والكاتيونيـات العديدة الأخرى ولكنها لا يمكن وأن تصف أقصى حد للادمصـاص (Max-adsorption) حيث أن ظاهرة الادمصاص تقل نسبيا بزيادة الكمـية المدمصـة و هو ما وجهـة نظر الباحثـين لاستخدام معادلة لانجمـير (Langmuir Equation) والتي تصف ادمصاص جزئيات المركبات الملوثة فـي صـورة طبقة جزئية واحدة (Mono-molecular) على سطح حبيبات التربة :

X(كمية الملوث المدمص) /M (وحدة كتلة التربة المدمصة)=K ( ثابت طاقة الربط ) .
b (أقصى ادمصاص لتكوين طبقة واحدة ).

حيث (C) : التركيز بعد الاتزان ( ١+ CK ) .

وبتحويلها لخط مستقيم بأخذ مقلوب المعادلة أو بقسمة طرفيها على تركيز الاتزان(C) فبتوقيع قيمتي X/١ ، C/١ بالمحور الصادي والسيني على الترتيب نحصل على الشكل رقم (٢٣-٣) .



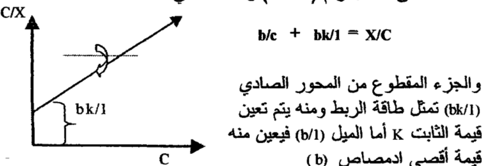

ومعادلته هي :

$$1/b = 1/bck = 1/\alpha$$

والجزء المقطوع من المحور الصادي(b/1) تمثل أفقي ادمصاص (max . adsorption) أما ميل الخط (bk/1) فتمثل طاقة الربط (Bounding Energy)

<u>شكل رقم (٢٣-٣)</u>:منحنى يربط بين قيمتي C/1، X/1

أما إذا تم توقيع C/x ، C بالمحور الصادي والسيني وعلى الترتيب فنحصل على الشكل رقم (٢٣-٤) ومعادلته هي :

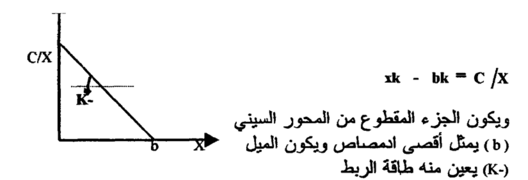



$$b/c + bk/1 = X/C$$

والجزء المقطوع من المحور الصادي (bk/1) تمثل طاقة الربط ومنه يتم تعين قيمة الثابت K أما الميل (b/1) فيعين منه قيمة أقصى ادمصاص (b)

<u>شكل رقم (٢٣-٤)</u> : منحنى معادلة فرونيدليش يربط بين قيمتي C/X، C

أما إذا تم توقيع قيم C/x ، C على المحور الصادي والسيني على الترتيب نحصل على الشكل رقم (٢٣-٥) ومعادلته هي :




$$xk - bk = C/X$$

ويكون الجزء المقطوع من المحور السيني (b) يمثل أقصى ادمصاص ويكون الميل (K-) يعين منه طاقة الربط

شكل رقم (٢٣-٥) :منحنى معادلة فرونيدليش يربط بين قيمتي X ، C/X

والثلاث توقيعات السابقة صور لمعادلة لانجمير وتعطي حرية أكثر لإنجاح أي تطبيق لأيهم .

وتوجد ثلاث نظريات تفسر عملية الادمصاص لجزيئات السموم والملوثات البيئية على سطح حبيبات التربة وهي :

**١-النظرية الجهدية ( Potential theory ) :**
وفيها يحتفظ السطح الخارجي لمادة الادمصاص بقوى جذب متوازنة كما تخضع لقوى جذب داخلي ولكي توازن هذه القوى فأنها تقوم بجذب جزئيات **المادة السامة السائلة أو الغازية** على سطحها الخارجي فتؤدي بذلك لخفض قوى التوتر السطحي لمادة الادمصاص بالنسبة للوسط المحيط .

**٢- النظرية الكيميائية ( Chemical theory ) :**
حيث يفترض حدوث تفاعل كيميائي من خلال تكوين روابط كيميائية متفاوتة بين مادة الادمصاص وجزئيات المادة السامة وهو ما يؤدي بدورة لناتج ذو قيمة حاصل إذابة أقل عن أيهما .

**٢- النظرية الكهربية ELectrical Theory**
حيث يفترض حدوث تجاذب بين الشحنات الكهربية على سطح مادة الادمصاص والتي بدورها تكون مخالفة من حيث النوع للشحنات الموجودة على جزئيات المركب السام وعليه تختلف قوى الادمصاص هنا تبعا لنوعية

وتركيب أسطح حبيبات مادة الادمصاص ونوعية قوى الجذب عليـها وهنـا تنقسم قوى التجاذب لنوعين :
١-قوي تعمل في مجال جذب كهربي قصير ويشـمل الروابـط الكيميائيـة والهيدروجينية .
٢-قوي تعمل في مجال جذب كهربي أطول ويشمل قوى فاندير فالس وهـي بصفة عامة أضعف عن الأولى .

مما سبق تبين لنا أن هناك طرق ادمصاص مختلفة :
ا- ادمصاص موجب وسالب ( Positive & Negative adsorption ) :
١-١-الادمصاص الموجب ( Positive adsorption )
حيث يدمص جزئيات المركب السام المذابة بنسبة أعلى مـن المذيـب فينخفض تركيزه في المذيب وتعبر معادلة جبس عن ذلك :

**الكمية المدمصة للمحلول (G) =**
**تركيز جزئيات المركب المذابة في المذيب RT/(C) × التغير في قيمة التوتر السطحي للمعامل السام الناتج عن الادمصاص / (dc/db) درجة الحرارةT .**
**[dc / db . C/RT] / T=**

أي أنه بانخفاض قيمة O بارتفاع التركيز ( do/dc>o ) فإن G>O وهنـا يكون تركيز المذاب على سطح مادة الادمصاص > تركيزه في المحلـول أي ادمصاص موجب.
١-٢-ادمصاص السالب ( Negative adsorption ):
حيث يدمص جزئيات المذيب بنسبة أعلى من جزئيات المركـب السـام المذابة مما يؤدي لارتفاع تركيزه في المذيب . أمـا عندمـا يكـون db/dc>o فإن G<O وهنا يكون تركيز المذاب على سطح مادة الادمصاص < تركـيزه في المحلول أي ادمصاص سالب .

٢-ادمصاص طبيعي وكيميائي (Physicosorption and chemisorption ) :
تلعب التأثيرات الطبيعية والكيميائية المتبادلة بين سطح مادة الادمصـاص وجزئيات المادة السامة المدمصة على سـطحها دورا هامـا فـي عمليـات الادمصاص فيصاحب عملية الادمصاص الكيميائي :

- تكوين روابط كيميائية .
- يجانب أن سطح مادة الادمصاص في الغالبية العظمى لمواد الادمصاص غير أملس أي به تجويفات ونتؤات دقيقة عديدة تلعب دورها في المساعدة على إتمام تكوين هذه الروابط .
- دور الصفات الطبيعية والكيميائية لجزئيات المادة السامة المذابة والمدمصة على السطح .
- بعد إتمام تكوين الروابط تنطلق كمية من الطاقة وهو ما يشتر لحدوث تفاعل كيميائي طارد للطاقة ( Exothermic reaction ) وهو تفاعل يحدث تلقائيا وهنا تكون قيمة التغير في الطاقة (ΔG) سالبة والتي تبلغ ٢٠٠ - ١٠٠٠ كيلو كالورى بينما تكون أقل كثيرا في قيمتها حوالي ١٠ كيلو كالوري ودرجة ثباتها في حالة الادمصاص الطبيعي والذي يطبق فيه منحنى الادمصاص واللاادمصاص :الانفراد ( Adsorption & De-sorption ).
- دور التكافؤات الحرة الموجودة بالسطح الخارجي لمادة الادمصاص وتأثيرها في زيادة قوي الادمصاص الكيميائي .

**٣-ادمصاص قطبي وغير قطبي ( Polar & Non-polar adsorption ) :**

بعد انتهاء عملية الادمصاص القطبي يتبعها تغير في الشحنة الكلية لسطح مادة الادمصاص في حين أنه بعد إنتهاء عملية الادمصاص الغير قطبي لا يتبعها أي تغير في الشحنة الكلية لسطح مادة الادمصاص وهو مثل ما يحدث في حالة التبادل الأيوني ( Ion exchange ) حيث يستبدل عدد معين من الأيونات الموجة بعدد مماثل من الأيونات الموجة الأخرى وهنا يكون حاصل أجمالي الشحنة الموجة في الحالتين متساوي أي دون أن يطرأ عليها أي تغير في الشحنة الموجودة على السطح .

**العوامل المؤثرة علي ادمصاص السموم والملوثات البيئية علي سطح حبيبات التربة :**

١-الصفات الطبيعية والكيميائية لحبيبات التربة ( مادة الادمصاص ) :

يعد نوع التركيب الطبيعي والكيميائي للتربة من أهم العوامل المؤثرة والمحددة لعملية ادمصاصها لجزئيات الملوث البيئي السام وكذلك على الاتزان (Equilibrium) وهنا يلعب الطين ( والذي يتراوح حجم حبيباته حتى ٠,٠٠٢ ) باعتباره ملح لأحماض الألومينوسيليسيك (Alumino silicic ) مع بعض القواعد والحديد المرتبطة بروابط إليكتروستاتيكية أيونية وتساهمية وقوى فاندر فالس وروابط معدنية وهيدروجينية وهيدروكسيلية ومحتوى التربة من الطمي ونسبته ونوعه التي تتفاوت بتفاوت نوع التربة حيث يبلغ بالتربة الطميية حوالي ٥٠% في حين لا يتعدى١% في التربة الرملية .

كذلك تتوقف عملية الادمصاص على نوعية سطح حبيبات التربة فحبيبات التربة النشطة حيث يكون لدرجة دقة حبيباتها ضمن النطاق الغروي الذي يزداد بها معدل الادمصاص عن التربة ذات الحبيبات الأكبر كذلك تتوقف على كثافة وتوزيع المجال الكهربي على هذا السطح الكبير فتفاعلات الادمصاص ما هي إلا تفاعلات سطوح تحدث على السطح ولهذا تقسم معادن التربة من حيث نسبة المعادن بها وقدرتها التبادلية إلى :

١-١-معادن ذات النسبة ١ : ١ :

لها سعة تبادلية كاتيونية منخفضة لصغر مساحة سطحها و بالتالي فقدرتها على الادمصاص منخفضة أو محدودة مثل الكاوؤلين Kaoline ( فتبلغ ٣-١٥ مللمكافىء /١٠٠جم ) المتكون من تكثيف طبقة ثنائية أوكتاهيدرا على طبقة تتراهيدرا السيلكون بحيث تكون قمم التتراهيدرا أو إحدى طبقات الأوكتاهيدرا طبقة مشتركة ( أي من أيونات الأكسيجين المكونة لقمم التتراهيدر المتصلة مع ذرات الألومنيوم حيث ترتبط ذرة الأكسجين بأيوني ألومنيوم .

١-٢-معادن ممتدة ذات النسبة ٢ : ١ :

ولها سعة تبادلية كاتيونية عالية ١٠٠ - ١٥٠ ملليمكافىء/ ١٠٠ جم وذلك لكبر مساحة سطحها كثيرا وبالتالي فقدرتها على الادمصاص عالية وتبلغ مائة ضعف الأولى كما بالفيرميكيوليت(Vermiculite) كذلك معدن المونتموريلونيت (Montmorillonite ) ويتكون الفيرميكيوليت من المكيا- ثنائية الأوكتاهيدرا أو ثلاثية الأوكتاهيدرا بعد أكسدة الحديد الموجود بها وخروج عدد من أيونات الماغنسيوم والحديد من طبقة الأوكتاهيدرا . أما معدن المونتموريلونيت فيتكون من وحدات متكونة من طبقتين تتراهيدر السيليكا بينهما طبقة أوكتاهيدرا الألومنيوم وجميع قمم التتراهيدرا تتجه لمركز الوحدة حيث تكون قمتها مع هيدروكسيل طبقة الأوكتاهيدر المشتركة وسعتها التبادلية الكاتيونية من ٨٠-١٥٠ ملليمكافيء/١٠٠ جم جدول رقم (٢٣-١) .

ويفسر ارتفاع سعتها التبادلية الكاتيونية حدوث انعكاس في وضع بعض وحدات التتراهيدرا سيليكا بحيث تتجه قممها لخارج التركيب كما أن أيونات السيليكون لا توجد في مستوى بلوري واحد بل في مستويين وتنتفخ هذه المعادن بامتصاصها للماء .

١-٣-معادن غير ممتدة ذات النسبة ٢ : ١ :

وهي حالة وسط بين النوعين السابقين .

جدول رقم (٢٣-١) : بعض مكونات التربة المعدنية ومساحة سطحها وسعتها التبادلية

| مكون التربة | مساحة السطح م٢/جم | القدرة التبادلية |
| --- | --- | --- |
| المادة العضوية | ٥٠٠-٨٠٠ | ٢٠٠-٤٠٠ |
| فيرميكيوليت | ٦٠٠-٨٠٠ | ١٠٠-١٥٠ |
| مونتموريلونيت | ٦٠٠-٨٠٠ | ٨٠-١٥٠ |
| أنيليت | ٦٥-١٠٠ | ١٠-٤٠ |
| كلوريت | ٢٥-٤٠ | ١٠-٤٠ |
| كاوؤلينت | ٧-٣٠ | ٣-١٥ |
| أكاسيد وهيدروكسيدات | ١٠٠-٨٠٠ | ٢-١٦ |

٢-نوع حبيبات التربة ( Soil type ) :

لنوع حبيبات التربة أثر كبير على معدل الثبات لجزئيات الملوثات معدل الثبات بالتربة الطينية الثقيلة المحتوية على مواد عضوية أكثر من التربة الطينية الثقيلة ( Heavy clay soil ) أكثر من التربة الطينية ( Clay soil) أكثر من التربة الخفيفة أكثر من التربة الرملية ( Sandy soil )

وأكثر مكونات التربة علاقة بثبات جزئيات السموم الملوثة لها هي المادة العضوية(Organic Matter) والطينية:الكلاي( Clay ) فالمادة العضوية تتكون من مركبات دوبالية (Humic) لها سعة تبادلية كاتونية عالية(High cationic Exchange capacity) حيث تنتج مجاميع الكربوكسيل (Carboxyl Groups ) والأمينو الفينولية (Amino phenoles ) مناطق للارتباط الهيدورجيني بجزيئات السموم كما أن للدوباليات الصوديومية تأثير مشابه للمنظفات وجزئيات المواد المساعدة على إذابة المواد الغير ذائبة بالماء مثل جزئيات ددت (DDT) .

ويقصد بالطين : الطمية (Clay) الجسيمات الصغيرة الحجم والتي يبلغ قطرها ٠,٠٠٢ مم فالتربة الطمية هي التربة المحتوية على أكثر من ٤٠% من حبيباتها في هذا المدى ولهذا يمتص الطمي والمواد العضوية( غرويات التربة) نسبة عالية من جزئيات السموم وبقوة ويكون :

- أدمصاص معدن الطين لجزيئي الملوث الغير أيوني ادمصاصا طبيعيا ( Physical Adsorption ) بعدة طبقات مرتبطة بروابط ضعيفة أو تدمص بالمادة العضوية الرطبة أو تدمص بذوبانها في المكون الدهني للمادة العضوية أو لتكوين رابطة هيدروجينية بالأماكن النشطة بحمض الدوبال.
- أدمصاص معدن الطين لجزيئي الملوث الأيوني ادمصاصا كيميائيا (Chemical Adsorption ) من خلال روابط هيدروجينية وهنا تتكون روابط قوية فتضاعف الادمصاص ستة أضعاف بخفض أس تركيز أيون الهيدروجين (pH ) من ٧ إلى ٢,٥ حيث تصبح الأماكن الحادث عندها الاستبدال مشبعة بالهيدروجين في درجات الحموضة كارتباط جزئيات الأترازين بأيون الهيدروجين فيتحول لكاتيون فتحل بذلك محل الهيدروجين أو يرتبط مباشرة مع أيونات الهيدروجين المدمصة على

أماكن الاستبدال بالمادة العضوية وقد يحدث الادمصاص في أكثر من طبقة وتكون الطبقة الأولى فقط هي المرتبطة كيميائيا بسطح الطين .

- ادمصاص معدن الطين لجزيئي الملوث الكاتيوني( Cationic molecule ) ادمصاصا بقوي إليكتروستاتيكية لولبية بسطح الطين السالب بقوة وهنا يبطل مفعولها ولا يمكن للنبات أو الكائنات الحية الدقيقة ادمصاصها .
- ادمصاص معدن الطين لجزيئي الملوث ذو الشحنة الموجبة الضعيفة (Weak positive charge) كمركبات التراي أزين (Tri Azines ) والأميترول حيث تكون أقل ارتباطا بسطح الطين وبالتالي تكون ميسرة للامتصاص بالنبات والكائنات الحية الدقيقة ويزداد ادمصاصها بنقص درجة الحموضة حيث يكون الادمصاص عكسي ومن هنا يتواجد باستمرار تركيز من جزيئاتها في ماء التربة .
- ادمصاص معدن الطين لجزيئي الملوث الأنيوني(Anionic molecule) كالأحماض العطرية فتدمص بمعادن الطين ولا تدمص بالمونتموريلونيت في المحاليل المتعادلة أو القلوية لأنها ستكون كاملة التأين وتحمل شحنة سالبة . ولا تدمص بالكاوؤلنيت بالمحاليل المتعادلة أو القلوية لعدم وجود كمية من الحامض الغير متأين حيث أن ادمصاص الجزء الغير متأين يتم بالارتباط بالأكسيجين والهيدروكسيل الموجود بسطح المعدن أي بروابط هيدروجينية أو اشتراكية ممولة من جانب المركب الكاتيوني بالتربة كارتباط مجموعة الكربونيل (-CO-) والنيتروجين أو ذرات الهيدروجين مع سطح الطين فتنتج معقدات ثابتة.

فمجاميع الفينوكسي وداى كاميا ومركب (TCA) تدمص عن طريق المجاميع الأنيونية الحرة كالكربونيل والهيدروكسي والأمين وعن طريق روابط هيدروجينية .

ويلاحظ أن عملية الادمصاص طاردة للحرارة ( Exothermic ) وعليه فرفع درجة الحرارة يؤدي لنقص في الادمصاص وفي نفس الوقت تتحرر جزئيات من المادة المدمصة وتبدأ في الذوبان مع جزئيات الماء البينية فتقل فرصة ادمصاصها من جديد وعليه يجب معرفة معامل التوزيع التجزيئي والمادة العضوية للحكم على التغيرات الناجمة .

٣-كاتيونات التربة ( Soil cations ) :
يؤثر مستوي الكاتيونات بالتربة على تركيبـــها وعمليــات الانتشـــار أو التبعثر ( Diffusion or Scattering ) والتجمع (Flocculation) للغرويات .

٤-أنيونات التربة ( Soil anions ) :
تعمل أيونات التربة كالحديد والألومنيوم والمنجنـــيز كعوامــل ملامســة تسرع من انهيار وتتدهور (Deterioration ) جزئيات السم وعملية انتقالها .

٥-التركيب الكيميائي للمادة العضوية :
تتكون المادة العضوية بالتربة مـــن أحمـــاض دوباليـــة (Humic acids ) كالكربوهيدرات والبروتين والدهـــون والشـــموع والأصبـــاغ والراتنجـــات والمرتبطة مع الأحماض الدوبالية ارتباطا طبيعيـــا . فالأحمـــاض الدوباليـــة حامضية التأثير وذات وزن جزيئي عالي وأروماتي وتنتج من بلمرة جزئيـــات أصغر في الاتجاهات الرئيسية الثلاثة وتحتوي علـــى مجـــاميع كربوكســـيلية وهيدروكسيلية يرجع لها السعة التبادلية كما تحتوي على مجاميع لها القـــدرة على عمل روابط هيدروجينية .

ويلاحظ أن الادمصاص بالمادة العضوية لا يصل لحالة الاتزان ســـريعا بعكس الادمصاص بالطين الذي يصل لحالة الاتزان بسرعة وهذا لا يعنـــي أن جزئيات الملوث السام لا يمكنها التحرر منها سريعا خاصة عند اســـتخلاصها بالمحاليل المائية كذلك فاسترداده بعد ادمصاصه يكون صعب حتـــى وإذا لـــم يحدث تفاعل بينهما .

ويبدأ الامتصاص بسرعة بالمادة العضوية ثم يبطيء تدريجيـــا ويســـتمر لفترة طويلة والعكس يحدث بمعدن الطين . حيث يبدأ الادمصاص أولا علـــى السطح ثم ينتشر لداخل جزيئي المادة العضوية بينمـــا يكـــون الادمصـــاص بمعدن الطين ظاهرة سطحية . وكما سبق فإن عملية الادمصـــــاص طـــاردة للحرارة لذا فرفع درجة الحرارة تقللها في نفس الوقت لزيادة تحـــرر المـــادة المدمصة وذوبانها في جزئيات الماء البينية فتقل بذلك فرصة ادمصاصها مـــن جديد وهنا يجب معرفة معامل التوزيع التجزيئي والمادة العضوية .

كذلك يؤثر محتوى التربة من المادة العضوية على معدل الادمصاص وكلما زاد المحتوى العضوي كلما زاد الادمصاص ، فالتربة المحتوية علـــى

غرويات عضوية كمحتوى الدوبال (Humic colloid content) تحــدث تفــاعلات الادمصاص بها على صورة حمض دوبال (Humic acid ) وهي مجموعة مــن الأحماض عديدة القاعدية مع مجموعة كربوكسيل وهيدروكسيل فينولي ولــها قدرة خاصة وسعة تبادلية عالية للأيونات وهو مـــا يختلــف عــن مثيلتــها والمحتوية على نسبة عالية من الغرويات المعدنية كمعادن الطيــن البلوريــة والأكاسيد والهيدروكسيدات البلورية وغير البلورية .

كذلك فالجهد الكهربي لحبيبات التربــة لــه دورة الحيــوي فــي عمليــة الادمصاص فهو المسئول عن الظواهر السطحية لحبيبات الطيــن والســيليكا والألومنيوم .

فعملية ادمصاص جزئيات السموم تتم بارتباطها على مواضع الشــحنات السالبة الموجودة على سطح الطمي أو المادة العضوية المختلطة بــها وهــذه الظاهرة تكون نتيجة توجه جزئيات السموم ثم الانجذاب بين الأيونات ثنائيــة القطبية (Dipole-Dipole ) أو تكوين روابط هيدروجينية أو الارتبــاط الأيونــي القوي للكاتيونات الموجودة على سطح جزيئي الملوث وقد يلي ذلــك إعــادة لترتيب وضع الذرات بالجزيئي على السطح ( Rearrangement ) وعليه فكلمــا زادت نسبة الطمي والمادة العضوية بالتربة يزداد نسبة مـــا يدمــص علــي سطحها من جزئيات المركب السام .

٦-حموضة سطح التربة ( Surface acidity ):

تحدد حموضة سطح التربة مدى وطبيعة الادمصاص الحــادث لجزيئــي الملوث السام على سطحها حيث تتفاوت درجة حموضــة التربــة بيــن ٤,٥ بالأرض الطينية الثقيلة إلى ٨ بالأراضي الرملية الجديدة وذلك تبعا لنوعيــة المجموعة الفعالة على سطح حبيبات التربة والتي في نفس الوقت لها دورهــا الفعال في سلوك انهيار المركب الملوث . وادمصاص جزئيات السموم غالبــا ما يكون مرتفع بالتربة ذات درجة الحموضة العالية حيث وســط غرويــات التربة السالبة الشحنة ملائم لعملية التبادل الكاتيوني فأي زيادة حموضة التربة تعمل على تحول جزئي السم من أنيون سالب الشــحنة إلــى جزيئــي غــير مشحون أو إلى مشحون بشحنة موجبة وبالتالي تزداد قوة الادمصاص .

أما في التربة ذات درجة الحموضــة العاليــة ذات أس تركــيز أيــون الهيدروجين < ٤,٠ يقل فيها ادمصاص جزئيات السموم حيث تشغل أمــاكن

التبادل الكاتيوني بها بالهيدروجين فيكون ادمصاص جزيئي السم الموجب الشحنة منخفض لقلة الشحنات السالبة على سطحها والعكس .

ويلاحظ أن جزئيات الماء في المنطقة بين السطوح تختلف عن الماء الكلي فأهميتها لا تقتصر على تقدير ميكانيكية الادمصاص أو الطاقة التي تمسك جزيئي المركب السام بواسطتها وتحدد ما إذا كانت هذه المركبات تنهار أولا لممثلات سواء أقل سمية (De-toxication ) أو لأكثر سمية (Intoxication ) أو ارتباطه أو ذوبانه مما يؤثر في النهاية على مدى سريانه وتحركه مع الماء الأرضي ( Ground water ) .

كذلك فلدرجة الحموضة تأثير محدد لدرجة تفرق أو تجمع جزئيات الملوث نتيجة تأثير أس تركيز أيون الهيدروجين على معامل التفكك (Dissociation Constant pka ) من المركب السام الحامضية أو القاعدية الضعيفة.

ويجب الأخذ في الاعتبار أن التربة الشديدة الحموضة ( pH :4 ) أو الترب شديدة القلوية( pH : 11) والمحتوية على أملاح كربونات الصوديوم وأس تركيز أيون الهيدروجين المقاس في محلولها لا يمثل الحموضة الكلية ( Total acidity ) لوجود مكونات حموضة أخرى في صورة متبادلة نتيجة للخواص التبادلية لها فالشحنة السالبة الموجودة على أسطح حبيباتها الغروية إما شحنة :

- دائمة وثابتة على أسطح حبيباته وتنشأ من الإحلال المتماثل بمعدنه .
- مؤقتة وتتوقف على قيمة أس تركيز أيون الهيدروجين المحيط فتزداد بزيادته وتنشأ نتيجة مجموعة (Si-O.H ) حول حواف سطح المعدن .

أما شحنة المادة العضوية بالترب فتتوقف على قيمة أس أيون الهيدروجين وتنشأ لتأين مجاميع الكربوكسيل عند pH : 4-7 والفينول تتأين عند قيمة أس أيون الهيدروجين قلوي .

ويلاحظ أهمية تأثير عامل أس تركيز أيون الهيدروجين على السعة التبادلية الكاتيونية والتي تزداد بارتفاع قيمة أس تركيز أيون الهيدروجين بالتربة وهو ما يعزى لوجود مصادر الشحنة المتوقفة على قيمته ولهذا تقسم معادن التربة تبعا لكثافة الشحنة عليها والمؤثرة على الادمصاص إلى :

٦-١-معادن بصورة هيدروكسيدات ذات كثافة شحنة منخفضة : كالسيليكا والألومنيا والحديدوز والحديدك

٦-٢-معادن بصورة هيدروكسيدات ذات كثافة شحنة عالية : كالصلصال ومخاليط السيليكا والألومنيا .

كما تعتمد نسبة امتصاص جزئيات السموم الملوثة للتربة لحد كبير علـــي درجة ثبات الملوثات النسبي (Relative stability) فكلما زادت نسبة الامتصـــاص زاد الثبات وذلك لإبعاد جزئيات المركب السام عن الوسط حيث يتوقـــف أس تركيز أيون الهيدروجين بدورة على المحتوى الرطوبي والمحتوى المعدنـــي الأيوني ودرجة الحرارة والذي يتوقف بدورة على معـــدل التمثيـــل . فـــأس تركيز أيون الهيدروجين هو إحدى العوامل المؤثرة وبقوة لارتباطه بـــالعديد من العمليات الطبيعية والكيميائية والحيوية فعلى سبيل المثال يؤثر بقوة علـــى ثابت التفكك (Dissociation Constant Ka) وأثر ذلك على معدن الطين والقـــدرة التبادلية للكاتيونات ومعدل الانهيار الميكروبي والكيميائي لها ( Microbial and chemical degradation ) .

٧-المحتوى الرطوبي للتربة ( Soil moisture content ) :

غالبا ما يحدث الادمصاص لجزئيات السموم في التربة ذات المحتـــوى الرطوبي المنخفض عن مثيلتها ذات المحتوى الرطوبي العالي حيـــث يعمـــل انخفاض المحتوى الرطوبي على نقص التوازن : امتصـــاص - ادمصـــاص ويجعله متجه نحو الادمصاص بدرجة ملحوظة خاصة مع التربـــة الرمليـــة والصفراء حيث لا يوجد هذا النظام بالأراضي الثقيلة .

وزيادة المحتوى الرطوبي يعمل على انفـــراد وتحريـــر جزئيـــات الســـم المدمصة على طمي حبيبات التربة كما لوحظ أن زيادة المادة العضوية فـــي هذه الحالة تقلل عملية الانفراد .

ويجب الأخذ في الاعتبار أن جزئيات ماء المحتـــوى الرطوبـــي قطبيـــة وتواجدها بين نظام تربة - جزئيات سامة تتنافس مع جزئيات المركب الســـام من أجل الادمصاص على غرويات التربة مما يجعل جزيئي المركب يتوجـــه و ينجذب بشدة المحلول .

وتؤدي حركة المياه السطحية وجريانها على سطح التربة لذوبان بعـــض جزئيات السموم فيقل الادمصاص وتنتشر هذه الجزئيات الذائبة في الماء مـــن جديد خلال طبقات التربة للأعماق ويمتص منها أثناء حركتها بعضها .

ويلاحظ أن النظام : طمي(طين) - ماء يؤثر على معـــدل الادمصـــاص وصفات المادة المدمصة ومعدل ذوبان جزئيات المركب الملوث في المـــاء .

وهنا لا يجب إغفال دور جزئيات الماء بين حبيبات التربة وجزئيات الهواء على ثبات جزئيات الملوثات فجزئيات الماء تتنافس وتحل محل جزئيات السموم بمواقع الادمصاص النشط على سطح حبيبات التربة وتزداد هذه القدرة التنافسية بارتفاع درجة الحرارة بالتربة .

فجزئيات هذه الملوثات تتخلل بين حبيبات التربة عن طريق جزئيات الماء والهواء الموجودة بين الحبيبات ولذا فطول المدة التي يمكثها جزيئي الملوث سواء بصورته الأصلية أو ممثلاته والتي تحدد مدى وفترة مقاومته لها على الصفات الطبيعية والكيميائية لهذا المتبقيات وعوامل التدخل بينهم . كذلك لا يغفل عامل المنافسة (Competitive factor ) بين متبقياتها والعناصر الكبرى والصغرى في النبات[( Macro (major)and Micro (minor) elements)] فوجد أن وجود متبقيات مبيد الحشائش داوبون تؤدي لزيادة مقدرة النبات الامتصاصية لعنصر الحديد من التربة وهو ما يؤدي بدورة لظهور حالة نقص لباقي العناصر الأخرى الموجودة فعلا في النبات .

كذلك فانتشار جزئيات ملوث خلال الهواء المنتشر بين حبيبات التربة يكون أسرع من مثيله مع جزئيات الماء المنتشرة بينهما حيث تبلغ النسبة من ١٠ –٣٠ ألف مرة لذا يلاحظ أن معامل توزيع جزئيات الملوث بين الماء والهواء عالي جدا وتتراوح بين $١\times١٠^{٦}$ –$٧\times١٠^{٧}$ ولهذا فانتشار أبخرة جزئيات ملوث بهواء التربة (بخار) يساهم في حركته السريعة بين حبيباتها ومن هنا وجب عند المعادلة المباشرة بمبيدات التربة تقليبها جيدا وتغطيتها بحبيبات التربة حتى لا يحدث فقد لها بالهواء الجوي سواء بالتطاير أو بالبخر ويلاحظ أيضا أن بعض جزئيات هذه المواد يشجع نمو النبات النامي بالإضافة لعملها أصلا أو لاحتوائها على عناصر غذائية مثل ذرات نيتروجين أو كبريت أو فوسفور .

فعندما تقل كمية الرطوبة بين حبيبات تربة ما فإن الطبقات المائية المغلفة لحبيباتها ترق أكثر بزيادة التجفيف وبالتالي تتسع الفراغات الهوائية الشعرية بين حبيباتها إلا أن معدن الطين والمادة العضوية ما زالا يدمصا طبقة رقيقة من الماء بسطحها فمعادن الطين سالبة الشحنة وقادرة على الارتباط بالأيونات الموجبة (الكاتيونات) بسطحها كالهيدروجين والصوديوم والكالسيوم والفوسفور كما أن لبعض المعادن سعة تبادلية كبيرة فالمونتموريلونيت يبلغ

٨٠- ١٢٠ ملليمكافىء /١٠٠ جم ، بينما نجد العكس مع الكاروؤلنيت والتي تبلغ سعته التبادلية ٥-١٥ ملليمكافيء / ١٠٠ جم .

وتزداد درجة ثبات متبقيات السموم في التربة الجافة حيث تصبح جزئياتها حرة ولكن في نفس الوقت تكون معرضة للتطاير خاصة إذا ما كان ضغطها البخاري مرتفع أو تتعرض للبخر أو معرضة لسرعة انهيارها الكيميائي وتحللها .

وكما سبق فإن معدل انتقال وحركة جزئيات الملوثات بين حبيبات التربة يتناسب مع تركيزها ومعامل انتشارها (أي وزن المادة المنتشرة خلال مستوى مساحة مقطعة ١ سم٣ ) شرط أن يكون التدرج في التركيز مساوي للوحدة . فمعامل انتشارها في الهواء أكثر بكثير من مثيله بالماء والذي يصل إلى ١٠,٠٠٠-٣٠,٠٠٠ مرة لذا فجزئيات السموم التي تصل للتربة تكون نسبة توزيعها بين الماء والهواء > ٣٠,٠٠٠ وتفقد أساسا عن طريق سريان الماء لأسفل أما جزئيات السموم في التربة والتي نسبة توزيعها بين الماء والهواء < ١٠,٠٠٠ فتفقد أساسا عن طريق هواء التربة وعليه فمعدل فقدها من التربة يتناسب عكسيا مع نسبة توزيعها بين الماء والهواء أو بين المادة العضوية وماء التربة وبالتالي فثباتها في التربة يتناسب مع هذه النسب إذا لم يحدث لها انهيار ويفرض ذلك فإن كمية الملوث اللازمة للحصول على جرعات مناسبة منه على مسافات متساوية ستقل بزيادة النسبة بين معامل التوزيع بين ماء التربة والهواء أما إذا كانت جزئيات الملوث تذوب بدرجة ضئيلة جدا فإنه لا يتعدى انتشاره لعمق عدة بوصات سطحية .

٨-درجة حرارة التربة (Soil temperature ):

ادمصاص جزئيات السموم على أسطح حبيبات التربة عملية طاردة للحرارة (Exothermic) لتكون روابط هيدروجية أو أيونية فتنفرد طاقة حرارية منها ترفع درجة حرارة التربة أيضا بجانب درجة حرارتها فتعمل الكائنات على تكسير بعض من هذه الروابط فتنتج طاقة متحررة تعمل على تحرر بعض الجزئيات . وعليه فأي زيادة في درجة حرارة التربة تؤدي لزيادة معدل ذوبان جزئيات السموم في المحتوى الرطوبي لها مما يؤدي بدوره لتغير في الاتزان وفي نفس الوقت يؤدي لانفراد بعض الجزئيات المدمصة ذات قوة الجذب الضعيفة .

٩-محتوى التربة من الكائنات الحية الدقيقة واللافقارية :

لمحتوى التربة من الكائنات الحية الدقيقة واللافقارية علاقة مباشرة مـــع مستوى خصوبة التربة والتي تتأثر بدورها كثيرا بفعل مخلفات الملوثات حتى تتمكن من هدمها ميكروبيا (Microbial Degradation) فيعود النشاط الحيوي لـهذه الكائنات سريعا مرة أخرى وتـــتزن (Equilibrium) ويلاحـظ أن الفطريـات الأرضية أكثر حساسية للمخلفات عن البكتريا حيـث تقـل عمليـة النترتـة (Nitrification) وإنتاج النشادر (Ammonification) وهنا يتغير تـــأثير مخلفـات السموم بالتربة في حالة كون هذه الكائنات مستهدفة عما فـي حالـة كونـها أعداء حيوية (Natural Enemies) كما أن لنشاطها وحركتها الزائدة بين حبيبـات التربة وملامستها لهذه المخلفات بأجسامها ثم موتها يـؤدي لزيـادة محتـوى التربة من هذه المخلفات الموجود بأجسامها الميتة المحللة .

فتقـوم بكتريـا البسـيدوموناس(Pseudomonas) والـــبريفي بـــاكتريم (Brevibacterium) والأزوتوموناس(Azotomonas) والذانثومونـــاس(Zanthomonas) بدور فعال في التخلص من مخلفات السموم حيث يبلغ نشاطها في هدم وإزالـة سمية متبقيات مركب البارثيون إلى ٥٠ مللج / لتر / ساعة واستخدام كربـون البارثيون كمصدر للكربون والطاقة في المزارع الميكروبية حيث لم تتـــأثر هذه الميكروبات إلا عند تركيزات عالية من البارثيون إلى ١٠,٠٠٠ جـــزء في المليون فيقف نشاطها ، ولقد أمكن عزل الأنزيمات الهادمـــة مـــن هـذه الميكروبات ودراسة إمكانية تحملها لتركيزات أعلى وحرارة عالية بغـــرض تربية سلالات مقاومة منها يمكنها أكل السموم .

١٠-التشرب ( Leaching) :

يلاحظ أنه كلما زاد المحتوى الرطوبي للتربـــة وبالإضافـــة لارتفـــاع معدل ذوبان جزئيات المركب في ماء التربة كلما زادت نسبة مـــا يتشـــرب من جزئياته خلال حبيبات التربة للأعمـــاق(Downward movement) وللجـــانبين (Horizontal movement) وهي أقل كثيرا عن الحركة للأعماق وهو مـــا يقلـــل بدورة من كمية الادمصاص بطريق غير مباشر .

وعلية فكلما انخفض معدل ذوبانها في الماء كلما انخفض معـــدل تشـــربها وزادت فرصة ادمصاصها على سطح الحبيبات وهنا تتركز متبقيـــات هـــذه

مواد بالطبقة السطحية للتربة وغالبا ما تتميز هذه الجزئيات بدرجة ثبات عالية كما بمركب الددت والألدرين والدلدرين والعكس صحيح .

مما سبق يتبين لنا أن حدوث ظاهرة التشرب للجزئيات السامة يؤدي لخفض تركيزه في التربة / ترسبات ومن هنا يمكن وقف مشاكل تلوث الماء الأرضي فمعامل الادمصاص للمادة يمكن وأن يعد كدليل (Index) على قوة التشرب وهو ما لوحظ تماما مع عامل التطاير والبخر واللذان يؤديا لخفض تركيز جزئيات الملوث من التربة / ترسبات .

وحركة مياه المطر أو الري لأسفل تحرك معها جزئيات الملوثات التي تذوب بها وتتحرك مع تيار الماء بسرعة وتنتشر بالتربة إلا أن جزئيات المركب لا تصل للعمق الذي تصل إليه جزئيات الماء لأن ذلك يتناسب عكسيا ونسبة توزيع جزئيات الملوث بين الماء والمادة العضوية كما أن العمق الذي تصل إليه هذه الجزئيات يقل بزيادة السعة الحلقية أي بنقص كمية المياه الحرة وعليه فعمليات غسيل التربة بهدف إزالة الملوثات منها (Elimination) يتوقف على مدى ودرجة ذوبان جزئيات الملوث فالجزئيات قليل الذوبان تكون غير ذات أهمية والعكس صحيح إلا إذا كانت التربة رملية كذلك نوعية ضغط التربة ( مفككة - مصمتة ) .

١١-معدل الانفراد (De-sorption rate ( Release ) :

ويشير لمعدل تحرير أو انفراد أو انطلاق بعض جزئيات الملوث المدمصة من سطح غرويات التربة فتصبح حرة وقابلة للامتصاص من جديد بالكائنات الحية النباتية والحيوانية أو تتشرب كما سبق بين حبيبات التربة للأعماق وللجانبين .

والكمية المنفردة هي العامل المحدد بدقة لكمية جزئيات الملوث في التربة تحت الظروف الطبيعية والكيميائية فهي المؤثرة على فاعلية التربة من حيث صفاتها الطبيعية والكيميائية والغطاء النباتي الموجود عليها .

وتختلف الكمية المنفردة باختلاف التركيز فتزداد بزيادة التركيز لحد معين وطول فترة الملامسة ودرجات الحرارة فيزيد الانفراد بارتفاع درجة الحرارة فهي عملية طاردة للحرارة والمحتوى الرطوبي حيث تزداد درجة الحرارة بارتفاع المحتوى خاصة في الطبقات التحت سطحية ربما لقلة تركيز المواد العضوية بها عما بالطبقة السطحية أو لكبر حجم حبيباتها المدمصة .

١٢-الخواص الطبيعية والكيميائية لجزئيات المركب السام :

يتأثر معدل ادمصاص جزئيات السموم على خواصها الطبيعية مثل :

١٢-١-درجة التطاير (Volatilization ):فكلما زادت درجة تطايره لزيادة درجة ضغطه البخاري كلما انخفض معدل المدمص منه على حبيبات التربة .

١٢-٢-الضغط البخاري (Vapor pressure) : حيث يحدد الضغط البخاري كل من درجة تطاير المركب المدمص على حبيبات التربة ودرجة تبخره من بين حبيبات التربة بعد انفراده (Release ) من الأسطح الغروية المدمصة .

١٢-٣-معدل ذوبان جزئيات المركب (Solubility):فكلما زاد معدل ذوبان جزيئاته في المحتوى المائي للتربة انخفض معدل ادمصاصه بحبيبات التربة.

١٢-٤-طبيعة التركيب الكيميائي للجزيء التي تحدد بدورها درجة قطبيته و حموضته أو قلويته وبالتالي طبيعة توزيع الشحنات على الكاتيونات والتي تدمص بدرجة أكبر على سطوح التربة عن الأنيونات مما يؤدي لحدوث تنافس على المراكز الادمصاصية بالجزيء وبالتالي حركته (mobility ) كما تساعد طبيعة التركيب الكيميائي لجزيئي السم على تحديد عملية الاتزان الادمصاصي والتي تؤثر مباشرة على التوجيه والانجذاب المباشر لجزيء السم لحبيبة التربة ثم اتصاله بسطح الحبيبة وامتصاصه عليها .

١٢-٥-تركيز جزئيات الملوث فيتأثر معدل الادمصاص على سطح حبيبات التربة بعامل التركيز ولكن لا يتأثر بإطالة الوقت المتلامسة فيه مع سطح الحبيبة وهو ما يتضح من الجدول التالي رقم(٢٣-٢) .

<u>جدول رقم (٢٣-٢)</u> : أثر عامل التركيز على الادمصاص مع الوقت لمركب التوكسافين على حبيبات البنتونيت

| التركيز | التركيز بعد ساعة | | التركيز بعد ٢٤ ساعة | | التركيز بعد ٤٨ ساعة | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | جزء في المليون | % | جزء في المليون | % | جزء في المليون | % |
| ٥٠٠٠ | ٤٣٢٢ | ٦,٨ | ٣٣٢٢ | ١٦,٨ | ٣١٠٧ | ٦٢,١٤ |
| ٤٠٠٠ | ٣٥ | ٥,٠ | ٢٦٧٨ | ١٣,٤ | ٢٣٢٢ | ٥٨,٠٥ |
| ٣٠٠٠ | ٢٧ | ٢,٦ | ٢٠٠٠ | ١٠ | ١٤٦٥ | ٤٨,٨٣ |
| ٢٠٠٠ | ١٨٥٧ | ١,٤ | ١٣٩٣ | ٦,١ | ٩٦٥ | ٤٨,٢٥ |
| ١٠٠٠ | ١٠٨٠ | صفر | ٧١٤ | ٢,٩ | ٥٣٥ | ٥,٣٥ |

# الباب الرابع والعشرون

# تلوث التربة بمبيدات الآفات

يعد استخدام مبيدات الآفات (Pesticides ) بأنواعها المختلفة إحدى مصـــادر تلوث التربة خاصة مع الاستخدام العشوائي والغير واعي لأنواعـــها بصفـــة عامة ومبيدات التربة (Soil pesticides ) ومبيدات الحشائش (Herbicides) بصفـــة خاصة سواء عن طريق انجـــراف وتطـــاير(Drift) قطـــرات ورذاذ الـــرش الأرضي أو الجوي (Ground or Aerial & Praying ) أو بعد معاملتها مباشرة رشـا على سطح التربة كما هو الحال مع المبيدات المستخدمة في مكافحة حشـــائش وفطريات وبكتريا ونيماتودا وقواقع التربة بمبيـــدات الحشـــائش والمبيـــدات الفطرية(Fungicides) والبكتريـــة ( Bactericides ) والنيماتوديـــة (Nematicides ) والقواقع (Mollucocides ) علي الترتيب رشا أو تدخينا وهو ما يشير بوضـــوح لتنوعها وتفاوتها من حيث التركيب الكيميائي رغم ضآلة الجرعة الموصـــى بها عند استخدامها والتي تتراوح بين ٠,٣ -١ كج / فدان مقارنـــة بكميـــات الكيماويات الزراعية الأخرى كالأسمدة الكيماوية النيتروجينية أو الفوســفورية أو البوتاسية المضافة لكل فدان كذلك مثيلتها من العناصر الكبرى والصغرى.

كذلك فإن تنوع وتفاوت التركيب الكيميائي للمبيـــدات المســتخدمة فـــهي مجموعة متنوعة من المركبـــات غـــير العضويـــة كـــالمبيدات الزرنيخيـــة والفلورونية والزئبقية والسيانيد حيث بدأت في الظهور مجموعـــة المركبـــات العضوية كالنيكوتينات والروتينون والدرس والبيريثرينات ثم مركب الـــددت خلال الحرب العالمية الثانية والذي استخدم بكثرة فـــي مكافحـــة الحشـــرات الطبية والبيطرية والمتفشية في جيوش الحلفاء وكذلـــك مركـــب ٤،٢ -د ثـــم ازداد التنوع أكثر بظهور أول مركب فوسفوري عضـــوي مـــن مجموعـــة السموم الفوسفورية العضوية كمركب الشردان والأومبا ثم مجموعة مركبـــات السموم الكرباماتية والأزينات والتراى أزينات ٠٠٠٠ ورغم التنـــوع إلا أنـــه ظهرت سلالات مقاومة من الآفات والتي ارتفعت من ١٨٢ نوع إلـــى ٢٦٨ نوع عام ١٩٧٤ مما أدى لاستبدالها بغيرها أكـــثر ســـمية أو بزيـــادة قيمـــة جرعتها أو بزيادة عدد مرات المعاملة وتقليل الفترات بينها فكانت المحصلـــة النهائية لذلك هي زيادة كمية ما يضاف منها للتربة بصفة خاصة ولمكونـــات النظام البيئي بصفة عامة .

فبالرغم من أن السموم الكلورونية والسيكلودانيات مضى على استخدامها فترة طويلة إلا أن متبقياتها ما زالت موجودة وحتى الآن على أنواع عديدة من الترب بمناطق مختلفة .

ولا يفوتنا في هذا الصدد بقايا المحاصيل الحقلية المختلفة ككعوب القصب وعيدان الذرة وبقايا سوق القمح والشعير والخضراوات المختلفة والتي تترك بعد الحصاد ثم يقوم الفلاح بقلبها في التربة ( يحرثها ) بهدف الاستفادة من تحللها مستقبلا كسماد عضوي والتي يبلغ تركيزها ٠,٠٢٥٠ جزء في المليون في محاصيل الحبوب أي ما يعادل ٠,٠٠٠١ باوند / أكر ( حيث ١ هكتار = ١٠,٠٠٠ م٢ ، ١ أكر = ٠,٤٠٤٦٧ هكتار ) وبعملية حسابية بسيطة مع الأخذ في الاعتبار أن متوسط متبقيات الددت بالحبوب كان ٠,٠٢ جزء في المليون والمحصول الناتج كان ٢٥٠٠ كيلو جرام / هكتار حبوب ، (Cwt) أما العديدان ( Straw) فكانت ٦٢٥٠ كيلو جرام / هكتار أي بإجمالي ٨٧٥٠ كيلو جرام / هكتار وعليه فيترك بقايا تبلغ ٣٣٦٠ كيلو جرام / هكتار فأنه يوجد بها ٠,٠٠٠٠٦ باوند/أكر من المبيد بالتربة .

كذلك تتلوث التربة ببقايا المبيدات من خلال سقوط الأمطار الحامضية (Acid rains) حيث سجلت أقصى درجة لمركب الددت في بريطانيا حيث كانت ٢١٠ × ١٠$^{٦}$ جزء في المليون ومعدل سقوط المطر أثنائها هو ٥٠ بوصة ( ١٢٥ مم/ أكر ) فإن تركيزه يكون بمعدل ٠,٠٠٢٧ كج / هكتار/ سنة ، كذلك يعد نحات التربة المنقولة إحدى عوامل تلوث البيئة بالمبيدات .

ويتطلب تقيم تأثير بقايا المبيدات على الكائنات الحية بالتربة معرفة معلومات عن التربة كنظام بيئي (Ecosystem ) فالتربة تتكون من جزئين إحداهما غير حي وهي معادن التربة وتمثل ٩٤ % منها و الأخر حي كالمادة العضوية وجذور النباتات والميكروفلورا وحيوانات التربة وتمثل ٦ % منها حيث تمثل الكائنات العضوية المتحللة ( الميتة) ٨٥% منها في حين تمثل الكائنات العضوية فيه منها ١٥% وتكون على النحو التالي :

جذور حية ٨% ، أندوفونا (Endophona ) ٦,٥ % اكتينومايسيس ٥٠% وفطريات التربة ٢٥% والديدان ١٤% والحيوانات الكبيرة ٥% والصغيرة ٢,٥ % والديدان الصغيرة ٣,٥ % .

وما سبق يتأثر بناء التربة (Texture ) وكذلك عمليتي التهوية والصرف بنشاط الديدان الحافرة والخنافس وزوات الألف رجل والتي تخلط المواد

العضوية مع المكونات المعدنية وعليه فغالبا ما تكون الطبقة السطحية من التربة خليط متجانس من المادة العضوية والجذور النباتية والحشائشيه وعموما فهذه الاختلافات ليست مهمة من الوجهة البيئية والبيولوجية فحسب بل من وجهة توزيع متبقيات السموم خاصة المبيدات بها والذي يتأثر بدورة وبدرجة التوزيع الرأسي للمادة العضوية ومعادن الطين ( علاوة على تركيبها الكيمائي وحجم جزيئاتها ) حيث تتراكم جزئيات متبقيات هذه السموم في أجسام هذه الكائنات الحية أو بعد موتها وتحللها نتيجة تغذيتها على نباتات ملوثة بها .

**مكونات حيوانات التربة (Composition of Soil Founa) :**

يختلف تركيب حيوانات التربة باختلاف أماكن تواجدها فتضم مجموعة يتراوح حجمها بين بضعة ملليمترات لأكثر من ٢٠ سم( النيماتودا - الهدبيات - البكتريا - الديدان السلكية ) ولهذا التباين فإن القياس البسيط للظروف البيئية لهذه المجاميع غير ممكن ونمط مواطنها بالتالي متباين أيضا ، فالبروتوذوا والنيماتودا والعجليات (Rotatoria ) وكذلك (Tandigarda) والتي تعيش بالفراغات المملوءة بالماء بين حبيبات التربة تدخل طور سكون عند جفاف التربة ثم تعاود نشاطها مرة أخرى بزيادة الرطوبة بينما تعيش ذات الذنب القافز والأكاروسات في الفراغات الهوائية بين حبيبات التربة أما الأنواع الكبيرة منها فبعضها يعيش في الفراغات رغم أن قوام التربة يعوق تخللها وبعضها يعيش على سطحها أما ديدان الأرض وزوات المائة رجل والجعل فقادرة على حفر التربة وهو ماله أهميته في نمو الجذور وتهوية التربة وجودة صرفها وكل هذه الكائنات تتأثر كثيرا وبدرجات متفاوتة لوجود بقايا السموم خاصة مبيدات التربة والحشائش كذلك فتفاوت أحجامها يؤدي إلي تفاوت عادات تغذيتها ونوعها وهو ما يؤثر بدوره في السلاسل الغذائية ( Food Chains) خاصة مع عديدة العوائل منها (Ployphagus ) وإذا ما أخذنا في الاعتبار تأثر أعداؤها كثيرا بواسطة العمليات الزراعية ودرجة كثافة تواجد الأعداء الحيوية خاصة المفترسات والتي يتأثر مجموعها كثيرا بمتبقيات المبيدات الموزعة بين حبيبات التربة والتي غالبا ما يكون توزيعها غير منتظم أفقيا ورأسيا وتختلف كمياتها الواصلة للتربة تبعا لنوعية وكثافة الكساء النباتي .

**الآليات الطبيعية لهدمها ( Physical Mechanisms of Degradation ):**

١- التطاير ( *Volatilization* ) :

لا يعد التطاير ميكانيكية مسئولة عن اختفاء متبقيات المبيدات من التربة كمكون بيئي ولكن يمكنه أن يلعب دور هام في حركة (Moving ) جزئيات المبيدات من مكان لأخر وهو في حد ذاته ما يتضمن انتقالها من مكان نشط لأخر له صلة بالهدم والعكس صحيح . ويعتمد معدل التطاير في المقام الأول على الصفات الطبيعية لجزيء المركب فنقطة غليان(Boiling point) المركب هي مقياس لدرجة تطايره كما تختلف محاليلها فيما بينها من حيث قيمة الضغط البخاري (Vapor pressure ) على درجة حرارة معينة فعلى درجة الحرارة العادية يكون للكثير من المبيدات ضغط بخاري عالي وبالتالي لها نقط غليان منخفضة ونتيجة ذلك يتم تطايرها سريعا .

والضغط البخاري لجزئيات المبيدات الموجودة بين حبيبات التربة لها صلة كبيرة بدرجة ادمصاصها بين حبيبات التربة كذلك تزداد معدلات التطاير لجزئيات المبيدات الحشرية والحشائشية من التربة الرطبة عن مثيلتها الجافة وهو ما يعزى إلي حدوث عملية إحلال جزئيات الماء محل جزئيات المركب المدمصة على مواقع سطح التربة في حين يقترح البعض بأن يكون الفقد نتيجة لظاهرة التكثيف (Co-distillation ) والتي تشير ضمنا بأن التبخر ( Evaporation ) للماء يحث عملية التطاير من التربة للأسطح الأخرى أي أن زيادة التطاير لجزئيات السموم من التربة يرجع لإحلال جزئيات من سطح التربة وتكون النتيجة زيادة كثافة البخار أو الضغط الجزيئي للمبيد وهذا التفسير عضد بقوة نتائج الدراسة التي وجد فيها أن محتوى التربة المائي يؤثر على الفقد في التطاير للسموم الهيدروكربونية الكلورونية من خلال المنافسة على مواقع الادمصاص وأن الفقد في الماء كما حدث لا يؤدي لزيادة معدل التطاير بالتكثيف ولكن يزيد تركيز جزيئات المركب في المحلول وهواء التربة مما جعلها أكثر استعداد للتطاير بالهواء الجوي .

٢-الادمصاص على الجسيمات (Adsorption to particulate) :

يعني الادمصاص من الوجهة الكيميائية الطبيعية التصاق (Adherence ) الذرات أو الجزئيات أو الأيونات من أي نوع بالسطح الصلب أو السائل ،

وطالما أن المبيدات وغالبيتها مواد عضوية فإنها تكون مـــهيأة للادمصـــاص بالأسطح المختلفة وهنا يلعب الادمصاص دور هام وســـطحي فـــي انـــهيار جزئيات المبيدات في البيئة فتثبت جزيئاتها علـــى الأســـطح تكـــون جـــاهزة للانهيار الكيميائي أو التمثيلي أو بتجزيئها خلال محلول التربة .

أما بالنسبة لانتقال جزئيات المبيدات للميكروفلورا فربما يحدث بـــالتطفل (Parasitism ) أو بواسطة (Saprophytism ) أو بالتجزيئي (Partitioning) . وعمليـــة الادمصاص غاية في التعقيد وربما تتضمن عمليـــة تبـــادل أيونـــي أو منـــح بروتون(Protonation ) أو تكوين أملاح هيمة (Hemi Salt Formation ) أو أيونـــات ثنائية القطب(Dipole ions ) أو من خلال تفـــاعلات تســـاهمية ( Coordination Interaction) أو بروابط هيدروجينية أو بقوى فاندر فالس أو بروابط باى .

وبسبب تركيبها الطبيعي والذي يتيح لها مساحة مســـطح كبـــيرة نســـبيا بالنسبة لمعدل حجمها في نفس الوقت تعد معادن التربة المســـئول الرئيســـي العام عن ادمصاص جزيئاتها وهنا بمجرد ادمصاصها فإن الكثير منها ينـــهار من خلال أنظمة كيميائية أو بتفاعلات بيوكيميائية تتوسطها الكائنـــات الحيـــة الدقيقة كما يعد التحلل المائي لها من أمثلـــة التفـــاعلات الســـريعة الحادثـــة لجزئيات السموم المدمصة بأسطح الحبيبات خاصة بالتربة الرطبة وأشـــارت نتائج الدراسة بالأشعة التحت حمراء بأن التحليل المائي المحفـــز ( Catalytic) للعديد من جزئيات السموم الفوسفورية العضوية بالتربة خاصة المحتوية منـــها على نحاس (Copper ) أما تفاعلات التحليل المائي لبعض السموم الفوســـفورية العضوية كالديازينون والبيجون في التربة الطينيـــة السلتيـــة يكـــون دالـــة لمستـــوى أس تركيز أيون الهيدروجين بالتربة .

٣- الذوبان في البيئة المائية (Solubility In Aqueous Media ) :

يلعب الماء دور هام في اختفاء جزئيات السموم في التربة رغم ذوبانـــها حيث يجعلها أكثر جاهزية لكل من تفاعلات الهدم الكيميائيـــة والبيوكيميائيـــة فمع أغلب السموم فهناك ميكانيكية بواسطتها تحدث إزاحة لجزئيات المركـــب المدمصة على سطح التربة بجزئيات الماء وبالتالي تعد أكثر جاهزية للـــهدم الميكروبي . وبعض السموم خاصة جزئيات مبيدات الحشائش والتي تـــذوب بنسبة بسيطة فإن الماء يخدم هنا كوسط حامل وبالتالي تكون أكثر اســـتعدادا للانتقال خلال الأنواع النباتية كذلك فلعملية التشرب (Leaching ) من طبقـــات

التربة العلوية للتي تليها الغير ملوثة فيخف تركيزها تدريجيا خاصة بالتربة المجاورة أو المتاخمة للمسطحات المائية ( بحيرات - أنهار ٠٠٠٠٠٠ ) .

**٤-زراعة التربة ( Soil Cultivation ) :**

تؤدي خدمة وزراعة الأرض إلى التأثير على مآل جزئيات السموم خاصة السموم الذائبة منها في الماء والمتطايرة نسبيا ٠٠ فالددت والديلدرين من المبيدات العالية الثبات والمعاملة بمعدل ٤ باوند / أكر بالبريمة لعمق ٤-٥ بوصة وعوملت أخرى بواسطة أقراص حيث وجد أن بعد المعاملة بعشرة سنوات أن التربة المعاملة بالمركبين بهيئة أقراص تحتوي على ٤٤% ددت و ١١% ديلدرين بينما الأخرى تحتوي على ٣١% ددت و٥% ألدرين في صورة أما من حيث دراسة تأثير الغطاء النباتي وكثافته على مآل الالدرين والهبتاكلورفي التربة حيث تمت معاملة التربة في الطبقة من ٤-٥ بوصة السطحية وبعد ١١ سنة وجد أن التربة المنزرعة بكساء نباتي والأخرى المخدومة فقط كانت تحتوي على متبقيات معدل الفقد بها هو ٧٦-٨٢% .

**٥- الانهيار الضوئي وآليته (Photodecomposition and Photo mechanism) :**

من المعروف أن الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية من الطيف يحتوى على طاقة قادرة على حث التحولات الكيميائية للجزئيات العضوية ولهذا فقبل أن تدخل مادة في تفاعل ضوء كيماوي يجب وأن يكون لها المقدرة على امتصاص الطاقة من ضوء موضع مناسب من مدى الطيف الكهرومغناطيسي فعندما تمتص الطاقة من ضوء الأشعة فوق بنفسجية فإن إليكترونات الجزيء تثار وتضطرب وربما يسبب ذلك كسر الروابط الكيمائية أو تكوين روابط أخرى جديدة والنتيجة ربما تكون فلوروسنس ( Fluoroscence) أو امتصاص ( Absorption ) للطاقة .

فأغلب مبيدات الحشائش الشائعة يحدث لها أقصى امتصاص في المنطقة بين ٢٢٠ -٤٠٠ نانوميتر وامتصاص الضوء خلال هذا المدى كافي لحدوث تغير كيميائي بجزيء المركب .

ومع أن انبعاث الطيف من الشمس يكون منتشر لحد بعيد وأن الطاقة الشمسية الواصلة للأرض تكون ذات طول موجي أقل من ٢٩٥ نانوميتر غالبا ما تهمل وتشمل الأشعة فوق البنفسجية المدى بين ٤-٤٠٠ نانوميتر أما

الضوء ذو الأطوال الموجية الأكبر من ٤٥٠ نـــانوميتر فيمثـل طاقــة ذات مستوى أقل من ٦٥ كيلو كلورى/مول لا يمكن عـــادة أن يـؤدي لتغــيرات كيميائية إلا إذا كان للمركب قدرة على الامتصاص الكـافي فـي كـل هـذه المنطقة ( فالرابطة بين ذرتي كربون تتطلب ١٠٠ كيلـــو كـالورى/ مـول لكسرها ) ويجب الأخذ في الاعتبار أنه عند استخدام مصـادر مختلفـة مـن الأشعة فوق البنفسجية يجعل من الصعب في بعض الأحيان مقارنـــة النتـائج الخاصة بها من حيث قيم الهدم الضوئي الناتج عنها كذلك فتفـــاعلات الـــهدم الضوئي في الدراسات المعملية من الصعوبة بمكان الحصول على نفس نتـائج بياناتها (Reproducible) عند إعادتها تحت الظروف الحقلية .

والتفاعل الضوئي (Photreaction) لجزيئات المبيدات يكون فـــي صـــورة أكسدة ضوئية (Photoxidation) مع بعض التفاعلات الضوئية الاختزالية فطالمـا أن الأكسجين أكثر كهروسالبية (more electronegative) وكشقوق فإنه يتفاعل مع الجزيئات الأخرى في وجود الضوء بعدة آليات تشمل تفاعلات الشقوق الحـرة المباشرة وانتقال الطاقة لمادة التفاعل المتأكسدة وإثـــارة الأكســجين نفســه . وعندما تتكون الشقوق الحرة من الطاقة الضوئية فيمكنـــها التفاعـــل مـــع الأكسيجين الجزيئـــي لتكويـــن شقـــوق فوق أكسيديـــــة (Peroxy radicals) والتي بدورها قادرة على حث تفاعلات أخرى لاحقة مثل نزع الــــهيدروجين (Abstraction) من مادة التفاعل العضوية وتكون شقوق متسلسلة .

ولحدوث تفاعل ضوئي فمن الضروري عادة لمادة التفاعل المتفاعلـــة أن تمتص مباشرة طاقة الإشعاع ذات الطور الموجي المناســـب للإثـــارة وفـــي بعض الحالات تكون مادة وسطية وغالبا ما تسمى بالمستشـــعر ( Sensitizer ) تمتص الطاقة الضوئية وبالتالي تنقلها للمركب موضع التفـــاعل ولـــذا يخـــدم المستشعر كمركب وسطي في نقل الطاقة .

فالديلدرين يتحول لمركب يسمى فوتوديلدريـــن ( Photodieldrin ) نتيجـــة للتفاعل الضوئي بالإضافة كذلك يدخل تفاعل اختزال لاحق بإزالــــة الكلـــور ويتكون مستق خماسي الكلور . كذلك يتحول مركب الددت خـــلال تفـــاعلات تحول ضوئية قد تكون بطيئة نوعا ما كذلك فالأكسدة الضوئيـــة للبيريـــثرين والروتينون كانت النقطة المحددة لاستخدام مبيدات أقل في درجة ســـميتها إلا أن بعضها مشتقات أكثر سمية كمركـــب الفوتـــو ديلدريـــن مـــن الديلدريـــن والباراكسون أكثر سمية من الباراثيون ويلاحظ زيـــادة حساســـية جزيئـــات

مركب الأميترول المقاوم لفعل الضوء المباشر ذو الطول الموجي الأكبر من ٢٦٠ نانوميتر حيث يبدأ امتصاص الضوء ذو الطول الموجي القصير ولكن عند وجود الريبوفلافين في المحلول المائي له يتحلل سريعا حتى في وجود الضوء ذو الطول الموجي الأكبر من ٣٠٠ نانوميتر وهو يماثل ما لوحظ مع التحلل الضوئي السريع للددت في وجود الأمينات كمواد مستشعرة للضوء أو كمنشطات توجد طبيعيا خاصة في المكون البيئي المائي بين حبيبات التربة حيث يساعد في الانهيار الضوئي لجزيئات السموم .

فالألدرين لا يمتص الضوء الأكبر من ٢٥٠ نانوميتر ولكن في وجود المنشطات كالأسيتون يحدث له أكسدة ضوئية ويتحول إلى ديلدرين دون تدخل الأكسيجين كذلك يحدث تداخل بين جزيئات السطوح المعرضة للضوء حيث تؤدي لتغيرات في الصفات الطبيعية والكيميائية لها من خلال تأثير المجاميع القطبية وغير القطبية عند منطقة السطوح فيتعرض الجزيء للأشعة وإثارته (تشعيع ) يظهر سلوك ضوء كيميائي لتغير في علاقات الطاقة للحالات الإليكترونية النشطة ولهذا يزداد معدل الهدم لجزيئات السموم المدمصة على مواد عما لو كانت في صورتها المنفردة .

ولقد وضعت وكالة حماية البيئة الأمريكية علامات تمكن من التنبؤ بمعدلات الانهيار الضوئي للمبيدات بتعريضها لأشعة الشمس.

ويلاحظ أن التفاعل الضوئي الهادم لجزيئات المركب في التربة قد يأخذ عدة مسارات :

١- أكسدة ضوئية (Photoxidation)

٢- تحلل مائي ضوئي (Photohydrolysis)

٣- ديهلجنة ضوئية (Photodehalogenation)

٤- مشابهات ضوئية (Photo isomerization)

وعموما فمعدل الانهيار الضوئي لجزئيات السموم يتوقف على :

١-معدل الامتصاص الجزيئي للضوء في نطاق منطقة ذات طول موجي معين حتى يحدث التفاعل .

٢-مكونات الضوء الممتص والذي يوصل الجزيء للحالة النشطة.

٣-احتمالية فقد الطاقة التي امتصتها الجزيء من الأشعة بعد اصطدامها به.

٤-احتمالية انتقال الطاقة من الجزيء الذي امتصها وأصبح في حالة مثارة إلى جزيئي أخر وهو ما يشير لحدوث تفاعل ضوء كيميائي لجزيئات

دون امتصاصها للضوء مباشرة حيث تنتقل الطاقة هنا في صورة انتقـــال للشحنات (Charge transfer) .

٦-تأثير الظروف الجوية (Weather Condition) :

فتؤثر الحرارة والندى والرطوبة والضوء على مستوى توزيع الســموم خاصة مبيدات الحشائش على توزيع حيوانات التربة ففي الحـــرارة العاليــة خاصة مع المحتوى الرطوبي العالي تنشط فتزداد فرصة ملامستها للـــرش و من جهة أخرى تزداد خطوة التحليل الميكروبي والكيميائي وعمليات غســيل جزيئات المركب من على حبيباتها ، أما في حالة ارتفاع الحرارة مع رطوبــة منخفضة فإنها تبطيء العمليات الميكروبية وتهرب الحيوانات للطبقات السـفلى في حين يقل تحلل وغسيل جزيئات المركب وتتركز على السطح.

أما في حالة انخفاض الحرارة مع رطوبة متوسطة فإن نشـــاطها يقـل أو يتوسط وبالتالي تقل ملامستها لجزيئات السموم وينخفـــض معــدل التحليــل الميكروبي وغسيل وتشرب المتبقيات فيتناقص تركيز المركب أما في حالـــة الجو الجاف فيقل معدل حدوث هذه العمليات ولا تتأثر الحيوانات .

٧-تأثير الحركة والتأثير الطارد على التعرض (Mobility & Repellency) :

نظرنا لعدم توزيع جزيئات الملوثات والمبيدات في التربة فـــإن الأنــواع المتحركة النشطة كالعناكب والخنافس والنحــل تصبــح أكــثر المجموعـــات تعرضا كذلك قد تتناول المفترسات متبقياتها أثناء تغذيها على فريســتها إلا إذا كانت لهذه المتبقيات تأثير طارد فتبتعد عن الأماكن المعرضة وتؤدي لدخــول المتبقيات عن طريق جدار جسمها أو القصبات الهوائية بمقارنتها مع مثيلتـــها الغير نشطة .

٨-التأثير الحيوي (Biological effect) :

ويقاس على مستويات مختلفة من النظم الحيوية كالعمليات الفســيولوجية والبيوكيميائية وتقلبات المجموع وتغيير النظام البيئي خاصة في تجارب علـــم السموم أما بالنسبة لحيوانات التربة فلم تلقى مثل هذا الاهتمام رغــم تأثيرهـــا الواضح على هدم وتحليل جزيئات المتبقيات وقد تؤثر الحالـــة الفســيولوجية على تحلله كما يؤثر معدل التغذية أيضا .

وبالنسبة لدراسة تأثير النظام البيئي فما زلنا بعيدين عن عمل تقرير كـــامل لسلسلة المتغيرات الحادثة للأنواع مع النظام البيئي وهذا بـــدون شـــك يغـــير طريقة تقدير التأثيرات الجانبية ولإجراء تقدير أكثر مباشـــرة لكـــل الأنـــواع وصلتها بوظائف البيئة يمكن أن يتم بالتركيز على بعض العمليـــات المحـــددة مثل تحلل الفضلات أو العلاقة بين المتفرسات وفرائسها .

٩-التأثيرات الأولية والثانوية :

يمكن معرفة التأثيرات المباشرة بملاحظة التغير في سلوك النمـــو مـــن خلال الغذاء المستهلك والموت وفترة نصف الحياة ومعدل التكـــاثر والطـــول والوزن واتساع علبة الرأس فكل تغير يؤدي بدوره لتغيير في معدل تناولـــها للمتبقيات كما يؤخذ معدل الانسلاخ لقياس النمو لليونة جدار الجسم في هـــذه الفترة وسهولة اختراق جزيئات المتبقيات له إما بحشرات الذنب القافز فلعملية الانسلاخ وظيفة إخراجية فتنسلخ بطانة الأمعاء وما تحملـــه كذلـــك فمعـــدل انسلاخ العذارى يمكن أن يكون مؤشر ومقياس مباشر لتحلل المادة العضويـــة للتأثير على النظام البيئي كما أن دقة الحيوانات أكلـــة العفـــن (Sabrophagus) والمتناولة لكميات كبيرة من الغذاء الملوث مقياس هام لانخفاض كفاءة قناتـــها الهضمية لتمثل كميات كبيرة من الغذاء الملوث .

أما التأثيرات الثانوية لاختلاف التركيب الخضري والمـــادة العضويـــة غير المتحللة بالتربة ولاختلاف الظروف الطبيعية للتربـــة المعاملـــة حيـــث وجدت علاقة بين الحشائش البرية وحيوانات التربة كمـــا توجـــد اختلافـــات كبيرة في حيوانات التربة باختلاف الأسمدة المضافة والنبات الموجود .

ويؤدي تحلل المادة العضوية والنباتية والموت المفاجيء بعـــد المعاملـــة آثاره على بعض المجاميع الحيوانية بالتربة وليس واضحـــا إن هـــذا التـــأثير يستمر على المدى الطويل ويتوقف على معدل الاسترجاع للتركيب الخضـــوي كذلك التغير في الكساء النباتي وتركيب المـــادة العضويـــة بالتربـــة لتغـــير محتواها الطبيعي والرطوبي . فغياب جذور الكساء النباتي يزيد من تعريتـــها حتى بالمناطق قليلة المطر بفعل الرياح وتغير الحشـــائش تركيـــب النباتـــات الموجودة بالتربة وبالتالي من ثباتها وبناء التوزيع الطبيعي للمـــادة العضويـــة فله تأثير ضعيف على غدد وتوزيع حيوانات التربة ومن الصعب فصل هـــذه التأثيرات عن بعضها .

# الباب الخامس والعشرون

## تلوث التربة بالقمامة والفضلات الحيوانية والآدمية

تتفاوت وتختلف نوعية وكمية القمامة والناتجة من الفرد بتفـــاوت دخلـــه الاقتصادي سواء أكان دخل عادي أو متوسط عالي كما تختلـــف بـــاختلاف الفصل من السنة سواء أكان في الصيف أو الخريف أو بالشــــتاء أو الربيـــع فعلى سبيل المثال تصل كمية القمامة في فصل :

- الصيف ٠,٤٥ كج / فرد من ذوي الدخول العادية .
- وترتفع إلى ٠,٤٦٨ كج/ فرد من ذوي الدخول المتوسطة .
- حتى يبلغ ٠,٥٩٣ كج/فرد من ذوي الدخول العالية.

بينما تقل نفس القيمة السابقة في فصل الشتاء فتصبح ٠,٣٦٨ كج / فـــرد و ٠,٤٧٤ كج /فرد و ٠,٦٠٠ كج/ فرد علي الترتيب .

كذلك تختلف نوعية القمامة وتركيبها تبعا لدخل الفرد مـــن الســـنة ومـــن مكان لأخر تبعا لطبيعة المكان والمستوى الثقافي للفرد كما تظـــهر بـــالجدول التالي رقم (٢٥-١) .

كذلك تختلف من حيث تكوينها تبعا لدخل الفـــرد والفصـــل مـــن الســـنة والمكان فقد تكون في صورة مواد عضوية كفضلات وبقايا الطعام المطبـــوخ وبقايا الخضراوات والفاكهة الطازجة ( قشور خضر وفاكهة ) بعد تقشـــيرها أو عصرها كذلك بقايا الخضراوات من أوراق وأغصان وســـوق وأعنـــاق بالإضافة لأكياس البلاستيك والورق والجلد والمطـــاط والأقمشـــة القديمـــة ( كهنة) والعظام أو في صورة غير عضوية مثل كسر الزجـــاج والزجاجـــات الفارغة وصفيح المعلبات والأتربة ( أتربة الكنس والتنظيف وانقاض المبـــاني المتهدمة ) والأتربة المعدنية التكوين ( والناتجة من كنس المنشآت الصناعيـــة والمعدنية ) وقطع الأخشاب .

كذلك تختلف طريقة تلوث التربة بالقمامة تبعا لطريقة جمعها وإخراجـــها وذلك باختلاف المنطقة المجموعة منها ففي المنـــاطق الراقيـــة ذات الدخـــل العالي يتم جمعها بعربات خاصة معدة لجمع القمامة حيـــث يتـــم كبســـها أو حرقها ( تبعا لنوعية العربة ) وهو ما لا يتبع بالمناطق الشعبية ذات الدخـــول المنخفضة والعادية حيث يتم وضعها في أكياس بلاســـتيك -إن وضعـــت ( حيث يتم إخراجها من المسكن في جردل ثـــم يفـــرغ بالعربـــة ) - وتجمـــع الأكياس أو محتوى الجرادل في عربات مكشـــوفة ينجـــذب إليـــها الذبـــاب المكشوف وباقي الحشرات وتتجمع عليها مخترقة لشوارع العاصمة خاصـــة وأن أغلب هذه الحشرات تعد ناقلات للأمراض الضارة بالصحـــة العامـــة .

فتعد القمامة بمحتواها من المواد العضوية الغذائية هي بداية التلوث وجـــذب وتكاثر الحشرات خاصة الناقلة منها للأمراض كالذباب والبعـــوض ونبـــاب اللحم السوداء وذبابة الدودة الحلزونية ( الجلد ) وتسي تسي ويـــزداد التفـــاقم بارتفاع الرطوبة النسبية ودرجة الحرارة بالجو كما تتجذب إليـــها الزواحـــف والقطط والفئران بعد تجميعها من العربات ( والتي غالبا ما تكـــون عربـــات كارو صغيرة غالبا ما يقودها أطفال تعد بدورها بؤرة التلوث علاوة علي مـــا يتساقط منها أثناء سيرها) والتي تنقل أشد الأمراض خطورة كالطاعون كذلـك تتجمع حولها الكلاب والتي غالبا ما تكون محملة بالقراد والجرب وحلم الفـــأر العادي والشوكي والتي تعد بدورها وسيلة فعالة وسريعة في نقـــل مســـببات الأمراض الوبائية من منطقـــة لأخرى كالتيفود والكولـــيرا والكبـــد الوبـــائي وأمراض العيون خاصة بفصل الصيف ) .

جدول رقم (٢٥-١) : تفاوت نوع وكمية القمامة تبعا لمستوى الدخل الفردي

| نوع القمامة | مستوى دخل عادي | مستوى دخل متوسط | مستوى دخل عالي |
|---|---|---|---|
| مواد غذائية | ٧١,٩٦ | ٧٢,٩٣ | ٧٥,٧٣ |
| ورق | ١٨,٥٢ | ١٨,٣٣ | ١٣,٩٥ |
| بلاستيك | ٤,٤٣ | ٣,٧٣ | ٣,١ |
| معادن | ٢,٢٢ | ١,٩٨ | ١,٩١ |
| زجاج | ١,٩٧ | ١,٨٧ | ١,٨٨ |
| كهنة(أقمشة قديمة وملابس) | ٠,٤٥ | ١,١٩ | ٣,٨٨ |
| عظام | ٠,٤٥ | - | - |

هذا إذا ما أخذنا في الاعتبار ســـكان المنـــاطق العشـــوائية والتجمعـــات السكانية المتطرفة وقيامها بتربية الطيور بحدائق المنازل وفوق أسطحها ومـــا تحتويه القمامة الناتجة عنها من براز ومواد عضوية وريش وزغـــب دقيـــق متطاير بالهواء وما يحمله من ميكروبات ضارة خاصة بأمراض الصدر .

وقد تلقى القمامة بغرض التخلص منها في المصبـــات أو المصـــارف أو المقالب المكشوفة على أسطح التربة ( كمائن حرق القمامة المكشوفة ) أو يتـم دفنها بحفر في التربة ثم ردمها أو بتحويلها لأسمدة لاحتوائها على نسبة عالية من المواد العضوية من خلال عملية تخمر هوائي تحـت تـأثير ميكروبـات موجودة بها أصلا حيث تستغرق هذه العملية بين ٤٥-٩٠ يوم خلالها يحـدث ذوبان لبعض محتوياتها وتتسرب خلال حبيبات التربة و التي قد تصل للميـاه الجوفية حالة اقترابها من سطح التربة .

أو تكوم بعد فرزها لمدة عشرة أيام فترتفع درجة حرارتـها (٩٠ درجـة مئوية ) نتيجة التفاعلات بداخلها ثم تقلب وتترك عشرة أيام أخرى ثم تقلــب للمرة الثالثة حتى أربعون يوما فتنخفض درجة حرارتها وغالبا مـا تحتـوي هذه المكونات على أنواع عديدة من الكائنات الحية الدقيقة النافعـة والضـارة على حد سواء مثل الكلوستريديا (Chlostredia ) وهي عصويــات التيتـانوس والتي تعيش في السماد البلدي وأكوام القمامـــة والقنـاة الهضميـة لبعـض الحيوانات وتحدث العدوى بها عن طريق الجروح وسرعان ما تفرز سـموم تصل للدم فتؤثر علي المخ حيث أن ١ ملل من سم هذه البكتريا كافي لقتـل عشرة آلاف شخص .

وقد تحتوي هذه المخلفات في بعض الأماكن على مخلفات محطات بـنزين ( والتي يتم صرف قمامتها السائلة مع مياه الصرف العادية - مجـاري ) أو على مخلفات محطات توليد الكهرباء ومخلفات محطات تكرير البترول والتـي يتم صرفها فتلوث التربة المحيطة بها أو قد تجمع وغالبا ما تكـون بصـورة مكشوفة أو أثناء نقلها من مصدرها لمكان تجميعها مما يؤدي لتطايرها فـي الهواء أثناء النقل ( فزيوت البترول ببساطة خليط من ألكانات تحتـوي علـى ١% بالوزن هيدروكربونات حلقية) .

## تلوث التربة بالفضلات الحيوانية والآدمية

يتم تلوث التربة بالفضلات الحيوانية كروث المواشي والدواب والطيـور خاصة عندما يقذف بها في طرقات القرى ابتداء من منزل الفلاح وحتى حقلـه - حظيرة مواشيه ذهابا وإيابا (وقد تكون الحظيرة ملحقة خلف منزل الفـلاح من الناحية القبلية فتكون بؤرة تلوث بجانب منزله) فعلى سبيل المثـال قريـة بها ألف فلاح وكل منهم يملك جاموسة أو بقرة واحدة وحمار وخروف وكلـب

يتحركوا كل صباح من القرية إلى الحقل والعودة لمسافة ٢-٣ كيلو متر يوميا أثناءها يفرغ كل منهم حمولته بأرض الطريق فيمكننا بذلك التخيل كم طن يمكن تركهم يوميا وتصل إلى كم طن / شهر أو لمدة سنة ذلك علاوة على ما يتسبب فيه هذا الروث (الفضلات الحيوانية) من جذب العديد من الحشرات خاصة الناقلة منها للأمراض الوبائية ثم تجمعها وتكاثرها عليه .

أما مخلفات الإنسان نفسه خاصة في القرى فتصرف في بيارات خلف المنزل وتنخفض عن سطح الأرض بمتر أو مترين وتصل لثلاثة على الأكثر ويتفاقم الضرر هنا أكثر عندما يكون سطح مستوى المياه الجوفية بالأرض عالي فإنه يمكن لمخلفات هذه البيارات من الذوبان والتخلل بين حبيبات التربة وتسربها تدريجيا ووصولها سريعا وفي فترة قليلة لمستوى المياه الجوفي وهنا يكون الضرر أعظم لو كان يعتمد في شربه للماء على طلمبات رفع يدوية ترفع المياه الخاصة بالشرب من مستوى لا يزيد بأي حال عن ٧ أمتار طول عمود الهواء داخل ماسورة المياه والتي يمكن للطلمبة رفعه حيث تكون هذه المياه ملوثة بدرجة كبيرة خاصة Chostredia , E. coli .

أما في المدن فقد يحدث في بعض الأحيان ويتم الصرف في مياه البحر أو النهرمما يؤدي لتلوث المياه الإقليمية للشواطيء خاصة وأن حركة الأمواج تكون في اتجاه نحو الشاطيء.

وقد يحدث تلوث التربة ليس فقط بفضلات الحيوانات ولكن بمياه صرف المذابح والسلخانات الملوثة بالدم من بكتريا وفيروس وأوليات ونفايات الذبيح وما تحمله من ميكروبات وطفيليات ضارة بالصحة تدفن في حفر بالأرض والتي يصل رشحها في النهاية للمياه الجوفية القريبة من السطح أو تصرف بمياه المجاري فتؤدي لسدها فتخرج منها وتطفو المياه الملوثة وما تحمله وتغطي سطح الأرض وهو ما يحدث يوميا بشارع مجرى العيون ويتم تناقل الميكروبات بها بعجل السيارات التي تتحرك يوميا على هذا الطريق إلى شارع القصر العيني حيث أقدم وأكبر مجمع طبي بالقاهرة أو لكوبري المنيل حيث أكبر مستشفى أو طريق الكورنيش حيث قلعة المعادي الطبية .

كذلك إذا ما أخذنا في الاعتبار جلد الحيوانات المسلوخ وأمعائها عند معاملتها وتجهيزها صناعيا حيث يتم فرد ملايين الأمتار في مناشر فوق سطوح الورش الخاصة بذلك وما يتجمع عليه من حشرات وميكروبات تنقلها الرياح لمناطق سكنية مجاورة مزدحمة بالسكان .

# الباب السادس والعشرون

# حركة جزئيات السموم والملوثات البيئية في التربة / ترسبات

## حركة جزئيات السموم في التربة / ترسبات

**( Toxicants mobility through Soil / Sediments )**

تتحرك جزئيات السموم في صورة محلول أو كانتقال لجزئيات التربة المدمصة عليها جزئيات السموم أو عن طريق أبخرة المركب السام المتطاير خلال حبيبات التربة . وتؤثر حركة جزئيات السموم البيئية في التربة على فاعليتها البيولوجية (السمية) ومدى ثباتها ودرجة تلوثها ومستوى تلويثها للماء الأرضي ( Ground water ) .

وحركة جزئيات السموم بالتربة إما :

١-حركة سطحية (Surface movement) :

حيث تتحرك جزئيات السموم حركة سطحية على سطح حبيبات التربة سواء بالرياح أو بسريان الماء على سطحها . ويتحكم في معدل حركتها معدل نفاذية سطح التربة (مسام التربة:المسافات البينية بين حبيبات التربة) وسرعة الترسيب وطبوغرافية السطح حيث يحدث ترسيب عالي في التربة قليلة النفاذية والمحتوية على محتوي عالي من الطين أو المواد العضوية من هنا تنساب من عليها الجزئيات خاصة للأنهار خاصة في وجود تيارت هواء وعواصف . كذلك فسطح التربة المنحدر أو المتبل يشجع عملية السريان (Dripping ) وبالتالي يزداد تأكل وتفتت التربة فيقل الترشيح وتزداد الحركة السطحية ويؤكد ظهور بعض المخلفات متوسطة الثبات والحركة على فترات بعد تيارات الهواء والعواصف والأمطار .

٢-حركة تحت سطحية (Sub- Surface movement) :

حيث تتحرك جزئيات السموم رأسيا في منطقة الهواء أعلى الماء كما يحدث تحرك جانبي : أفقي (Horizontal movement) عندما يصل إلى حالة تشبع بالماء أو لحبيبات تربة مجاورة جافة نسبيا عن الأولى وقد يحدث تحرك لجزئيات السم مع الماء لأعلى (Up-ward movement) كما يحدث تحرك لأسفل ( Downward movement ) عند حدوث جفاف بالسطح تعاقب حلقات الرطوبة والجفاف الطبيعي بالتربة يؤدي لتماثل توزيع جزئيات السموم

بالمعمل وهو عكس ما يحدث بالطبيعة وعموما تعتمد الحركة تحت السطح على معدل ذوبان الجزئيات بالماء أو الانتشار عليه .

**العوامل المؤثرة على حركة جزئيات السموم بالتربة :**

تتأثر حركة جزئيات بالعديد من العوامل المتوقفة على الصفات الطبيعية للتربة ولجزئي المركب السام .

**١ -الادمصاص ( Adsorption ):**

حيث يعد عامل الامتصاص من أهم العوامل المؤثرة على سلوك حركة **جزئيات السموم بالتربة كما يحدد معدل الادمصاص التأثير السام للمركب** ومعدل انهياره الضوئي والكيميائي والميكروبي وكذلك معدل تطايره وتبخره وتشربه .

وترتبط مدى حركة جزئيات السموم بالتربة سلبيا بمعدل الادمصاص كما في حالة جزئيات السموم الفوسفورية العضوية وجزئيات السموم غير الحامضية .

في حين يرتبط معدل الادمصاص إيجابيا مع محتوى الطين وسعة التبادل الكاتيوني له حيث يرتبط معدل التبادل الكاتيوني سلبيا مع درجة التشرب (Leaching ) لجزئيات السموم بين حبيبات التربة .

كذلك يرتبط معدل الادمصاص ايجابيا وطرديا مع محتوى التربة من المادة العضوية فيزيد معدل الادمصاص بزيادة المحتوى العضوي وفي نفس الوقت يقل معدل التشرب ومعدل الانفراد (Release ) وهو ما يرجع إليه بطيء حركة الجزئيات في التربة الطينية الثقيلة والغنية بالمواد العضوية والعكس ما يحدث مع التربة الخفيفة أو الرملية .

**٢ -معدل ذوبان المركب (Solubility) :**

حيث تتحدد قدرة جزيء المركب السام على الحركة والانتشار في الماء المتحرك بين حبيبات التربة بمعدل ذوبان جزئيات المركب السام بالماء .

ولقد لوحظ معامل ارتباط سلبي قوي بين معدل الذوبان ومعدل الادمصاص كذلك يؤدي زيادة تركيز الجزئيات السامة لزيادة معدل التحرك خاصة في التربة الرطبة .

٣-معدل وكمية السريان (Movement Flow & Rate):

فزيادة مستوى محتوى التربة الرطوبي يؤدي لزيـادة معـدل حركـة جزيئات المركب وتسربها لأسفل ( Mobility & leachability ) خاصـة مـا إذا كانت جزئيات السم متحركة أما إذا كانت جزئيات السم غير متحركـة فـإن التغير في معدل حركة الجزئيات السامة يكون غير محسوس .

وتؤدي إضافة الماء لتعقيدات خاصة عند مقارنة الرطوبة الحقيقة للتربـة وتلك الناتجة عنه .

ولقد وجد أن لنوعية التركيب الكيميائي للجزيء أثـره علـى الحركـة فالسموم الحامضية تتوزع لأعماق كبيرة بالتربة الرطبة عن مثيلتها الجافة .

٤-تجهيزة جزيئي السم ( Formula ) :

يزداد معدل حركة جزئيات السموم المجهزة على مادة شديدة التفـرق مثل كبريتات الألومنيوم وكلوريد الحديدك والكبريتيك بينما تعطي الأحمـاض العضوية الغير ذائبة في الماء أو الصابون الأميني الاتجاه المعـاكس علـى حركة جزئيات السم ، ومما يزيد أثره الباقي زيادة التركيز علـى السـطح تحت الظروف الرطبة . ولتجهيزة المركب أثر علـى السـمية الاختياريـة ( Selective toxicity) فالصورة المحببة (Granulated ) والمساحيق القابلة للبلـل ( Wettable powders) والمستحلبات (Emulsifiable ) تعمل بدورها على اختـلاف درجة بلل الحبيبات وبالتالي درجة الادمصاص أو الامتصاص والانتقال بين حبيبات التربة وقد يؤدي وجـود المـواد المسـاعدة ودرجـة تركيزهـا ( Adjuvants) إلى زيادة هذا التأثير .

٥-معدل انهيار الجزيء ( Degradation rate) :

لمعدل انهيار جزيء المركب السام أثره على تحرك جزئيـات السـموم بالتربة عن طريق خفض كمية الجزئيات الواصلة لأعماق التربة ولقـد تـم رسم منحنيات توضح العلاقة بين التركيز والعمق مع أخذ فترة نصف الحياة كأساس لدراسة العلاقة . وقد يتحد الانهيار الكيمائي مع عامل الادمصـاص الكيميائي ويثبط فعل عامل التشرب والحركة والعكس فجفاف التربة الجيريـة مثلا يقلل من انهيار المركبات حيث يزداد التحرك بالتربة الجيرية .

٦-الصفات الطبيعية والكيميائية للتربة :

يلاحظ أن معدل حركة جزئيات السموم يكون أسي في التربة الرملية فالخفيفة ثم الثقيلة ويرجع ذلك لقوام التربة (soil texture) وتركيبها الكيميائي والذي يرجع إلى :

- انتشار جزئيات المركبات في الفراغات الهوائية الموجودة بين حبيبات التربة الرملية والخفيفة عن مثيلتها الثقيلة خاصة المحتوية على محتوى عضوي كبير وكذلك خاصة مع جزئيات السموم ذات الضغط البخاري العالي كالمدخنات (Fumigant) فانتشاره وتحركه مع الهواء أهم من انسيابه لأسفل مع الماء خاصة مع جزئيات السموم المتطايرة لأعلى والعكس حيث يلزم سنين لتحرك ١% من التركيز الموجود بالسطح لعمق قدمين بالأرض الرطبة وهو ما يشير بأن الانسياب مع الماء ليس هو العامل الأساسي لتحرك هذه السموم بين حبيبات التربة .
- انتشار جزئيات السموم في المحتوى الرطوبي للتربة ثم التحرك لأسفل ولأعلى مع مياه التربة .
- التحرك لأعلى محدد بسلوك ومآل جزئيات السموم في التربة الرطبة حيث فيها النسبة بين البخر والرشح عالية فتؤثر على تحركها وثباتها .
- ويرجع التحرك لأعلى نتيجة ذوبان جزئيات المركب السام في الأنابيب الشعرية المناسبة خاصة في وجود المطر ودرجة الحرارة المرتفعة ، في حين يرجع التحرك الأفقي ( للجانبين ) لأنابيب الماء الشعرية تحت ظروف الري .
- كذلك فلحجم المسام وتوزيعها دورة على معدل حركة الجزئيات المركب السام خلال حبيبات التربة فتؤثر على انتشار الحزم التي تصل لماء التربة له أهميته الكبرى بيولوجيا حيث يؤثر معدل تحرك الماء على طبيعة الاتزان بين الجزئيات بالمحلول على الأسطح الفردية .

وبتطبيق قانون فيك ( Fick`s Law) لانتشار جزئيات الملوث بهواء وماء للتربة ومادتها العضوية حيث معدل وانتقال هذه الجزئيات يتناسب مع تركيزها ومعامل الانتشار لها فمعامل الانتشار كما سبق هو وزن المادة المنتشرة خلال مستوى مساحة مقطعة ١سم٢ شرط أن التدرج في التركيز

مساوي للوحدة فمعامل انتشار جزئيات الملوث في الهواء أكثر كثيرا من الماء فيصل إلى ١٠,٠٠٠-٣٠,٠٠٠ مرة ضعف الماء عن طريق سريان ورشح الماء لأسفل أما جزئيات السموم والتي تصل نسبة توزيعها بين الماء والهواء <١٠,٠٠٠ تفقد أساسا عن طريق هواء التربة وعليه فمعدل فقدها من التربة يتناسب عكسيا مع نسبة توزيعها بين الماء والهواء أو بين المادة العضوية والماء بالتالي فثباتها بالتربة يتناسب مع هذه النسب إذا لم يحدث لها انهيار وبفرض عدم تحطمه فإن الكمية اللازمة من جزئيات مركب سام للحصول على جرعات مناسبة منه وعلى مسافات متساوية ستقل بزيادة النسبة بين معامل التوزيع بين الهواء والماء أما إذا كان ذوبانه في الماء بدرجة ضئيلة جدا فإنه لا يتعدى انتشاره لعمق عدة بوصات سطحية .

وبالنسبة لحركة وتشرب المياه لأسفل بقطاع من التربة (Leaching) فإن جزئيات الملوث التي تذوب تتحرك مع تيار الماء وتنتشر بسرعة بالتربة كلها إلا أن جزئيات المركب لا تصل للعمق الذي يصل إليه جزئيات الماء لأن ذلك يتناسب عكسيا ونسبة التوزيع لجزئيات المركب بين الماء والمادة العضوية كذلك فالعمق الذي تصل إليه جزئيات الماء تقل بنقصها أو بزيادة السعة الحقلية أي بمقدرة التربة على الاحتفاظ بالماء . أما في حالة افتراض حدوث تحطم لجزئيات المركب ( تحطم طبيعي - حراري - تحلل مائي - كيماوي - أكسدة ٠٠) أو تحطم حيوي ويعزى إليه معظم الفقد وهنا يكون تركيز جزئيات الملوث ضئيلة بالنسبة للنشاط الحيوي لهذه الكائنات الحية الدقيقة فإن حركية التفاعل تصبح من الدرجة الأولى ويزداد معدل التحطم بالحرارة والرطوبة .

ومن الأهمية بمكان الأخذ في الاعتبار أن مناقشة العوامل المتداخلة مع بعضها تفيد الباحث في التكهن والتنبؤ بسلوك متبقيات مادة سامة ذات تركيب بنائي معروف لحبيبات التربة .

فجزئيات السموم التي نسبة توزيعها بين الماء والمادة العضوية وبين الماء والهواء مرتفعة لا تتحرك خلال قطاع التربة عن طريق الهواء أو الماء وتقف مكانها .

أما جزئيات السموم ذات الضغط البخاري العالي ومعدل الذوبان المنخفض تتحرك في الطبقة السطحية من التربة ( ٠-٣٠ سم) .

أما جزئيات السموم التي نسبة توزيعها بين الماء والمادة العضوية بالتربة مرتفعة يكون بقائها بالتربة مقيد وكلما قلت هذه النسبة كلما زادت أهمية توزيعها في قطاع التربة بالمياه .

أما جزئيات السموم التي نسبة توزيعها بين الماء والهواء بالتربة قليلة فإنها لا تنتشر ولا يحتاج لخلطها أو تقليبها بالتربة .

في حين أن جزئيات السموم التي نسبة توزيعها بين الماء والهواء بالتربة كبيرة > ٢٠٠ وتذوب في الماء ( أقل من جم /١٠٠سم٣ ماء) فإن فقدها بالتطاير (Volatilization ) بطيء.

جزئيات السموم التي نسبة توزيعها بين الماء والهواء بالتربة قليلة < ٢٠٠ ) وتذوب في الماء ( أقل من جم /١٠٠سم٣ ماء) فإنها تتطاير سريعا وتصبح بمثابة مادة ملوثة سامة مدخنة لحبيبات التربة .

ومن المناقشة السابقة يتضح منها أهمية الإلمام بالثوابت الخاصة بجزيء الملوث السام مثل ضغطه البخاري (Vapor Pressure ) وقاعديته أو حامضية ودرجة ذوبانه في الماء حتى يتسنى التنبؤ بمآل هذه المتبقيات السامة خاصة من خلال عمليات التحليل الرياضي ويسهل حساب الزمن اللازم لاختفاء جزئيات هذا الملوث .

# الباب السابع والعشرون

## قياس سلوك البخر والفقد البخاري

## لجزئيات السموم والملوثات البيئية من التربة

لقد تلقت السموم الزراعية أغلب الانتباه في دراسة سلوكها ومآلها في التربـــة كإحدى مكونات النظام البيئي وذلك عن الملوثات الكيميائية الأخرى سواء من خلال تطايرها أو انتثارها (Dispersion) لمسافات أبعد وأوســـع مـــن أمـــاكن تصنيعها أو استخدامها أو التخلص منها ( بدفنها كنفايـــات ) أو مـــن خـــلال المنتجات والبضائع المستهلكة والمحتوية عليها والمراد التخلص منها بدفنـــها بالتربة أو البقايا الخطرة من بعض مصانع تخليق هذه السموم والتي تصـــرف (Disposed) في حفر تردم (Land Fills ) بتربة أو تـــترك بـــدون ردم وتســـمى بالبركة (Lagoons Acid pits ) ومن هنا تدخل هذه السموم مرة أخـــرى دورتـــها للجو بالتطاير ( Volatilization ) أو البخر (Evaporation ) سواء أكان ذلك أيضـــا بطريق مباشر أو غير مباشر وهكذا وكما سبق الذكر فإنه لا يمكن منـــع دورة السموم في مكونات النظام البيئي حيث يبدأ فعلها الموضعي بالغلاف الجـــوي (Local action) لا يلبث وأن يصبح محلي : ( Local effect : Nearest after effect ) بترسبها منه على التربة والمسطحات المائية والذي بـــدورة يتحـــول لفعـــل إقليمي خاصة مع السموم عالية الثبات بهجرتها خـــلال مجـــاري الأنـــهار وبطول ضفتيها (Flood plains ) حتى ينتهي بفعل شـــامل : (Very remote after Global ) ويساهم في ذلك حركة هذه الجزئيات السامة مع التيارات الهوائيـــة على سطح الأرض والعواصف وهجرة الطيور والحيوانات الملوثة بها وحتـــى من خلال الإنسان نفسه بتنقلاته .

وتعد إحدى طرق التحكم والتي يحتاج إليها لاســـتخدام التربـــة كوســـط للتخلص من بقايا متبقيات السموم هي المقدرة على التحكم والســـيطرة علـــى التبخر في متبقياتها حيث تتضمن المناقشة التالية انتقال جزئيات هذه الســـموم العضوية خلال الجو والميكانيكية المتنقلة بها والعوامل المؤثرة علـــى معـــدل انتقالها بآلية البخر والطرق المستخدمة لتقدير الضغط البخاري والفقد فيه .

### الصفات الطبيعية والكيميائية وسلوك التبخر

:(Physicochemical Properties and Vapor behavior)

يرتبط جهد البخر لأي مادة كيميائية بالضغط البخاري لها ( Vapor pressure ) حيث يعتمد معدل البخر بدورة على الظروف البيئية المحيطة فالعوامل منـــها

والتي تضعف (Attenuate) الضغط البخاري أو سلوك هذه المادة عند تداخل الوسط : صلب/ هواء أو سائل / هواء .

ويعتمد التبخر من السطح المترسب عليه السموم أو الملوثات البيئية فقط على الضغط البخاري لهذه المادة كذلك معدل حركة جزيئاته من السطح المبخر ، فالتبخر من الأنظمة المائية والتي لا يعتمد فقط على الضغط البخاري للمادة الكيميائية ولكن أيضا على معدل ذوبانها في الماء .

أما التبخر من التربة فيتحتم فيه معدل الذوبان والادمصاص والضغط البخاري وبالتبعية فليست هناك صفة طبيعية واحدة يمكنها وصف وتتبع سلوك البخر الممكن ومآل (Fate ) هذه المادة الكيميائية بالبيئة .

وطالما أن معدلات التبخر علامات مفيدة ويمكن حسابها من الصفات الطبيعية الأساسية للضغط البخاري و الذوبانية بالماء والامتصاص والثبات خاصة إذا ما كانت كل صفة منها لها قيمة معروفة محددة على درجات الحرارة المختلفة حيث يزداد الضغط البخاري للعديد من السموم والمواد الكيميائية العضوية لثلاثة أو أربعة أضعاف بزيادة درجة الحرارة عشر درجات مئوية وبالتالي فإن قيم الضغط البخاري عند درجات حرارة مختلفة تكون ضرورية لقياس الضغط البخاري لها من سطح الترسب Surface ) (deposits وذلك لتتبع توزيعها التجزيئي بين التربة والماء والهواء ( أي لتتبع تطايرها Volatility ) وبالتالي لحساب فترة بقاؤها في الهواء الجوي في صورة قطرات أو إيروسولات .
ويتناسب التطاير من سطح الترسب مباشرة مع الضغط البخاري والأكثر من ذلك فقد تكون هناك أكثر من صفة طبيعية واحدة تقيم وتتبع لقياس التطاير النسبي وهنا يكون الخطأ في القيمة المتتبعة كبير فعلى سبيل المثال التطاير من أسطح المياه يتناسب مع الضغط البخاري والذوبان بينما التطاير من التربة الرطبة يتناسب مع الضغط البخاري ومعدل ذوبانه ومعدل الادمصاص فعلى سبيل المثال وبفرض اختلاف معدل الذوبان من ٠,١ – ٠.٢٥ جزء في المليون لمركب الديلدرين (Dieldrin ) واختلاف معامل الادمصاص بين ٢٥–١٠٠ يعتمد على التربة وطريقة القياس فإن التطاير

المتتبع يختلف ٤٠ مرة من الماء و ١٦٠ مرة من التربة وهنا يتم الاعتماد على أي من هذه القيم لهذه المعايير يستخدم في الحساب والذي يوضح أهمية القيم المعمول عليها (reliable) لكل الصفات الفيزيوكيميائية لتستخدم في تتبع مآل هذه السموم في البيئة .

كذلك فالاختلاف الملاحظ في قيم الضغط البخاري تصدق على (Attests) الحاجة الماسة والدقيقة لتقدير الضغط البخاري للسموم النقية أو لوجود طرق قياسية للمادة التجارية (Technical) أو المنقاة (Purified) أو المادة النقية نقاوة كيميائية (Pure ingredient : PI) كما يختلف الضغط البخاري باختلاف الاستبدال على المركب فالضغط البخاري لمركب الميثيل باراثيون ضعف تقريبا مركب الإيثيل باراثيون ) .

وعليه فقياس معدلات الفقد البخاري لمركب بسطوح مختلفة تحت نفس الظروف تؤدي لقيام علاقة بين معدل الفقد البخاري والضغط البخاري وأيضا تساعد في مقارنة التطاير النسبي لجهد سمية المركب .

**التطاير النسبي ( Relative Volatility From Inert Surfaces ) :**

لا يعتمد التبخر نظريا لأي مركب سام من سطح مادة لمساحة ثابتة على عمق ( سمك ) طبقة المركب ، فتحت الظروف الثابتة فإن معدل الفقد سيكون ثابت .

ويقدر معدل التبخر لمادة بالضغط البخاري أو كثافة البخر( Vapor density ) ومعدل الانتشار لها خلال الهواء المحيط بالقرب من المادة .

والتطاير من المترسبات ذات الأسطح الخاملة أو من أي مواقع للتراكم ( مساحات التخزين – التصنيع – الانعزال ) والمتحكم فيها بواسطة كثافة البخر المشبع أو الضغط البخاري لمادة ومعدل حركتها من سطح التبخير .

وتنتقل المادة المتبخرة من السطح خلال طبقة الهواء الراكـدة (Stagnant) فقط بالانتشار الجزئي وطالما أن معاملات الانتشـــار الجزيئيـــة للمركبـات العضوية في الهواء تتناسب عكسيا مع الجذر الـــتربيعي للـــوزن الجزيئـــي فالمعدل الحقيقي لانتقال الكتلة بالانتشار الجزيئـــي سيتناسـب مـــع الضغـط البخاري مضروب في الجذر التربيعي للـــوزن الجزيئـــي $(M)p^{1/2}$ وعليــه فسريان البخار للمادة من السطح الحامل يمكن وصفها بالمعادلة :

**سريان البخار (J) :**
**Kp ( ثابت تناسبي للضغط البخاري) . $M^{1/2}$ (الجذر التربيعي للوزن الجزيئي)**

وكبر قيمة الثابت (K) يعتمد أساسا على الظروف المحيطة والمتحكمـــة في معدل تبادل الهواء بالقرب من السطح مثل التصميـــم الهندســـي لغـرف التبخير : سطح أملس ، سرعة الرياح .

ومعدل الحركة فوق الأسطح المبخرة صفة هامة للتحكم في التبخير طالما أن عمق طبقة الهواء الراكدة تعتمد علي معدل تدفق وسريان الهواء .

وباستخدام هواء يتدفق بمعدل ١ لتر/ د خلال حجرة تبخير مربعـــة تمـد برياح متوسط سرعتها ١ كم / ساعة حيث يتغير الهواء فوق السطح المبخـر بمعدل ١٦٧ مرة / د وذلك بهدف عزل الضغـط البخـاري عـن معـدلات التبخير من سطح مبخر كالزجاج ثم قيـاس المعـدلات لمجموعـة السـموم وهنا تكون بعض العوامل المؤثرة علي معدلات التبخير تحت ظروف متحكـم فيها عما ملاحظ ميدانيا خاصة معدل الفقد الكبير والملاحـظ ميدانيـا حيـث معدل تبادل الهواء أكثر كثيرا من المعمل . فمعدل التبخر يتراوح بين ١٠٠- ١٧٠٠ بالمعمل ويزداد إلى ١٧,٠٠٠ خارج المعمـل خـلال أول سـاعتين للديلدرين عقب معاملة ٥,٦ كيلو جرام / هكتار ديلدرين .

وتصلح المعادلة في مقارنة التطاير النسبي للسموم المتبخرة من الأسـطح وتبقي أساسا ولفترة صغيرة جدا عقب المعاملة لبعـض السـموم للمجمـوع الخضري . ولا تصلح المعاملة السابقة في حالة التغطية الغير كاملة كما أنـها

تبقى عدة دقائق عقب المعاملة وتكون معدلات التبخر عالية جدا مقارنة بالكميات المعاملة فالديلدرين (Dieldrin) له ضغط بخاري ٥×١٠$^{-٦}$ / ٢٥ °م حيث تم تقدير متبقي قدرة ٨٢% من الهيبتاكلور و ٦٦ % من الديلدرين ( والمعامل بتركيز ٥,٦% كجم / هكتار) وذلك عقب المعاملة بثلاث ساعات .

وعليه فإن قيمة الثابت ( K ) سوف تعتمد في الغالب على معدل تبادل الهواء وبعض العوامل البيئية الأخرى المتحكمة في الحركة من الأسطح وتستخدم قيم ( K ) الكبيرة والأقل للحسابات المتعمدة على العوامل المتوقعة النسبية .

ويرجع النقص في التطاير بالمترسبات عندما لا يغطي المركب مساحة محددة مدة طويلة إلي تأثره بالعديد من العوامل ويبدأ المعدل في الانخفاض بمجرد أن تصبح الطبقة دقيقة رقيقة ( Thin film ) وغير مستمرة وتصبح المساحة المعرضة من المركب أقل سريعا ومعدل الفقد سيتبع منحنى رأسي بمعادلة أسية :

γ ( معدل الفقد عن أي وقت ) = $Ae^{-tk}$

حيث يتناسب معدل الفقد عند أي وقت مع الكمية بالسطح .

**الفقد البخاري من المياه (Vapor loss from water) :**

يمكن تتبع تبخر المواد الكيماوية والسموم والملوثات البيئية عقب استخدامها بالتربة من خلال اعتبارات طبيعية وكيميائية تتحكم في التركيزات على سطح التربة .

وغالبا ما يقلل معدل التطاير لجزيئات السموم المترسبة والمعتمدة على درجة الضغط البخاري المنخفض من الادمصاص على السطح ويقلل الادمصاص من النشاط ( Fugacity ) فيمتص عن المركب النقي وهو ما ينعكس في خفض الضغط البخاري .

ولقد وجد أن تكبير أو تصغير تأثير الادمصاص على الضغط البخاري يعتمد أساسا على طبيعة وتركيز المركب الكيميائي والمحتوي المائي للتربة وصفات التربة كالمادة العضوية ومحتوى الكلاي بها فالضغط البخاري للمركبات ضعيفة القطبية في التربة تزداد بقوة بزيادة قوة التركيز ودرجة الحرارة وتقل بقوة عندما يقل المحتوى المائي للتربة لتحت مستوى ١ طبقة جزيئي من الماء .

كما وجد أن تأثير محتوى التربة المائي له أهمية خاصة حيث يكون التبخر كبير مع المواد العضوية غير القطبية من التربة الرطبة عن مثيلتها الجافة ويرجع ذلك لزيادة الضغط البخاري الناتج من إزاحة المركب من سطح التربة بالماء . ويزداد التطاير بالمركبات ضعيفة القطبية مع الماء والذي يتنافس على مواقع الادمصاص معه بأي نوع من الأسطح الماصة .

كذلك يمكن استخدام ثابت هنري ( H ) لوصف وتتبع سلوك اللندين في التربة حيث قارن Spencer طور اللا أد مصاص البخاري للندين من تربة (Gila silt Loam) مع اللاادمصاص في معلقات تربة في الماء ( ١ : ٥ ) ، وكان ايزوثرم الادمصاص لأدمصاص اللندين بالنسبة لكثافة البخار وتركيز المحلول والموصوفة بنفس الخط مما يشير لإمكانية استخدام ثابت هنري لوصف وتتبع سلوك الملوث وعليه فأيزوثرم ادمصاص تربة / ماء يمكن استخدامه في حساب الكثافة النسبية للبخار في هواء التربة أو تحويليا من كثافة البخار النسبية .

وبفرض أن الضغط البخاري والذوبان للمركب تختلف بنفس الدرجة مع الحرارة في التربة أو بدون التربة فإنه لابد من الاحتياج لبيانات لتقيم التطاير النسبي في التربة بواسطة الضغط البخاري وذوبانية جزئيات المركب نفسها في درجات حرارة مختلفة فأيزوثرم ادمصاصه له علاقة بتركيز جزئيات المركب في كلا من الكثافة البخارية (Vapor density : D) أو بتركيز محلول التربة ( C ) . ومن العلاقة المعروفة بين الضغط البخاري والذوبانية والحرارة فإن أيزوثرم الادمصاص عند درجة حرارة ما سوف يكون كافي لتتبع كلا من الكثافة البخارية والتركيز على درجة حرارة أخرى وهنا فإن

المقارنة بين سلوك السموم مبني على قياسات الضغط البخاري والتي تمتد لتغطي قياسات التطاير النسبي من الماء أو التطاير من التربة الرطبة .

وباندماج المركب السام العضوي في التربة ينخفض تركيزه علي السطح المبخر فيحدث بذلك انخفاض في معدل التبخر ، وعند خلط المركب بالتربة فإنه سوف يمتص بالتربة ويتحرك لأعلي بسطح التربة قبل تبخره للجو وأساسا فمعدل التبخر يكون دالة للضغط البخاري للمركب أو طور الادمصاص علي سطح التربة .

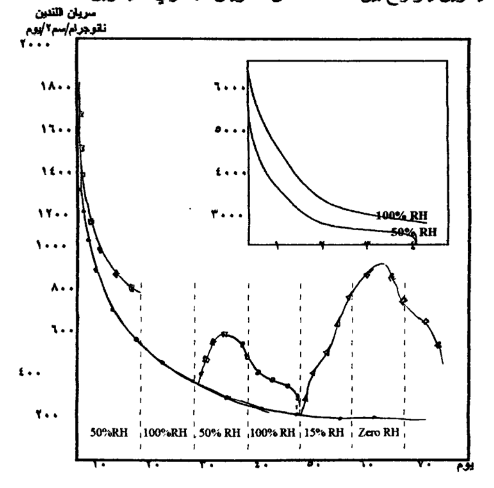
ومعدلات التطاير تنخفض بسرعة فينخفض التركيز في السطح وبسرعة تعتمد على معدل حركة المركب إلى سطح التربة وتتحرك المركبات لسطح التبخر بالانتشار وسريان الكتلة في الماء المتبخر ففي الحقل فإن الماء و جزئيات المركب عادة ما تتبخر إلا إذا كان المركب غير ذائب في الماء أو له ضغط بخاري عالي لينتج أغلبه في الطور البخاري المتحرك في ثقوب التربة (Pores) أكثر من حركته مع محلول التربة .

وبغياب ماء التبخير فإن معدل التطاير يعتمد على معدل حركة المركب لسطح التربة بالانتشار إذا ما كان معامل الانتشار للمركب بالتربة غير معلوم. ويمكن استخدام معدلات الانتشار في تتبع التغيرات في التركيز لمركب مع التربة ومعدل فقده من سطح التربة . فعند تبخر الماء من سطح التربة تتولد قوة سحب (Suction ) متدرجة تسبب حركة الماء لأعلى لتحل محل المتبخر وأي مركب في محلول التربة سوف يتحرك لأعلى بكتلة السريان في الماء وهذه القوة( Wick effect ) تسرع من تبخر اللندين والديلدرين ، شكل رقم (٢٧-١) والذي يوضح معدل تبخر مع أو بدون فقد من سطح التربة ، ففي الفترات الطويلة ذات الرطوبة النسبية ١٠٠% فإن حركة اللندين لسطح التربة محكم بالانتشار من مستوى رطوبة نسبية < ١٠٠% والماء المتبخر والمركب يتحركا للسطح المتبخر بكتلة السريان في الماء . فتشير البيانات الناتجة من الديلدرين واللندين لمعدلات تبخر راجعة إلى تأثير سريان الكتلة والممكن قياسه من العلاقة :

Jp = ( سريان المركب : Fulx ) =

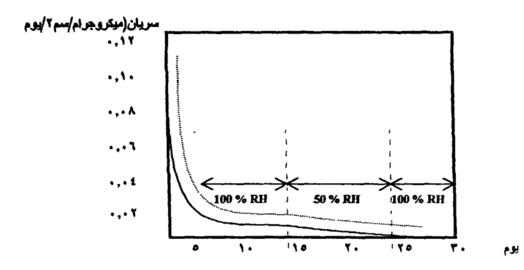
Jw = ( سريان الماء ) . C ( تركيز المركب في ماء التربة )

وتعتمد تكبير قيمة تأثير ( Wick effect ) على صفات الادمصاص والذوبـــان في الماء للمركب وعوامل أخرى مؤثرة في التوزيع التجزيئـــي بيـــن المـــاء والهواء والطور الصلب في التربة ، فعلى سبيل المثال سريان اللندين يرجـــع لسريان الكتلة والمتراوح بين ١٨-٧١% من السريان الكلـــى للنديـــن بينمـــا بالديلدرين يتراوح بين ٣-٣٣% من السريان البخاري للديلدرين .




شكل رقم (٢٧-١): معدل تبخر اللندين بالنسبة للرطوبة النسبية لغاز النتروجين المار فوق سطح التربة معدل سحب ٥٠مللي بار وعند٣٠ °م مع١٠ جزء في المليون مخلوط بالتربة

ويجب وأن يؤخذ في الحسبان عند تصميم إنموذج (موديل) لتتبع سلوك البخر ومعدل انهيار المركب مقارنة مع حركته في الهواء فيعد الانهيار البيولوجي هو المسار الرئيسي لاختفاء مركب البارثيون والميثيل ،شكل رقم(٢٧-٢) ، فالفقد البخاري للباراثيون ٢٥ % من الكمية المخلوطة بالتربة ولكن ٠,٥٥ من الكمية المضافة هي الباقية في التربة وهو عكس ما حدث في اللندين أقل من الميثيل باراثيون ولهذا كان اللندين الأعلى ينتج فقد كبير في التطاير .




شكل رقم (٢٧-٢) : معدلات الفقد البخاري للميثيل براثيون والمخلوط بنسبة ١٠ جزء في المليون في التربة بالنسبة للوقت والرطوبة النسبية / ٢٥ درجة مئوية .

**الفقد البخاري من الحفر (Vapor Loss From Land fills ) :**

قد يتم التخلص من بقايا السموم المختلفة وعبواتها الفارغة بوضعها في حفر ربما تردم لتغطى ( أو قد لا تردم ) بطبقة من التربة في محاولة لمنع أو الحد من الفقد البخاري لهذه السموم وبالتالي منع أو الحد من تلوث الهواء الجوي بالمنطقة التي تعلوها .

- وتطاير هذه الكيماويات من الحفر الغير مغطاة سوف يتبع أساسيات الفقد البخاري من الأسطح الخاملة ويكون معدل الفقد الحقيقي يعتمد على العوامل المؤثرة على الضغط البخاري ودوامات الهواء في مكان الحفرة.

- أما تطاير جزئيات هذه السموم من الحفر المغطاة ( المدفن) سيكون أكثر بطيء تبعا للأساسيات المناقشة سابقا للفقد البخاري من حبيبات التربة فالفقد في التطاير له علاقة مع معدل حركة المركب خلال غطاء التربة للجو .

وأجريت دراسة لتتبع وتقييم مستوى الفقد للجو المحيط من المركب HCB خلال حفرة مغطاة بها حيث غطى بتربة بعمق ١.٨ مع العلم بأن المركب ثابت وغير ذائب في الماء ويذوب بمذيبات الدهون العضوية حيث أدي الردم لانخفاض سريان البخر من ٣٦٣ إلى ٥ ميكروجرام / سم٢ / ساعة وهو ما يشير بأن غطاء الردم من التربة كان أكثر الأغطية تأثيرا في خفض البخر.

كذلك وجد أن عمق التربة والثقوب بها هما العاملين الأساسيين المتحكمين في سريان بخر المركب حيث كانت العلاقة بين بخر المركب وعمق التربة والثقوب المليئة بالهواء (Air filled porosity) هي العوامل الأساسية المحددة لسريان البخر ولطالما أن المركب غير ذائب في الماء فإن سريان الكتلة سوف لا تكون له أهمية حركة جزئيات لسطح التربة وعليه فإن الانتشار في التربة وثقوبها سيكونا هما الميكانيكية الوحيدة المتاحة ولأن معدل التجزيئ بين الماء / هواء المركب = ومعدل الانتشار العالي له في الهواء عن الماء فإن انتشار المركب سيكون أساسا في الطور البخاري خلال ثقوب التربة . وعليه فالفقد البخاري للمركب يمكن اعتباره كعمليات انتشار يتحكم فيها فقط انتشار الطور البخاري خلال ثقوب التربة المملوءة بالهواء .

ومعدل المركبات المتطايرة من سطح التربة سوف يتحكم فيه بواسطة المعدل الذي عنده تنتشر هذه المركبات في غطاء التربة الموجودة فوق متبقيات السموم .

ويفرض عدم حدوث انهيار للمركبات كذلك عدم حدوث انتقالات لها في الماء المتحرك فإن التطاير يمكن تتبعه بمعادلة فيك للانتشار للحالة الثابتة ( Steady state ) :

J (سريان البخر من سطح التربة)= D (C₃ - C₂) ÷ عمق الردم ( L )

معامل الانتشار بالحالة الثابتة
سم ٢ / يوم

($C_2$) =تركيز المادة المتطايرة في الهواء أو البخار(ميكروجرام /ل) بقاعدة الطبقة
($C_3$)=تركيز المادة المتطايرة في الهواء أو البخار( ميكروجرام/ل) بقاعدة الغطاء

ولاستخدام المعادلة السابقة لتتبع التطاير فأولا يتم تقدير معامل الانتشار الواضح (Ds) ويجب أن يتضمن التقدير مقطع مقلوب عن الثقوب ( المسافات البينية ) لحساب التأثيرات الهندسية للتربة على الانتشار :

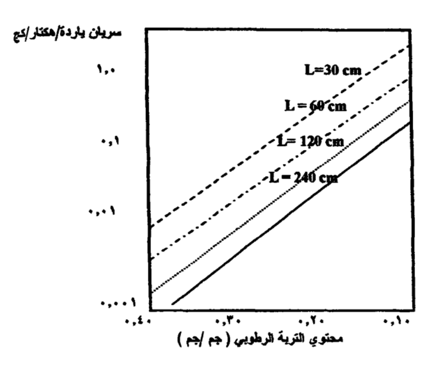
$$Ds = Do \; ( Pa^{3/10} \div Pr^{2} )$$

- Do: معامل الانتشار البخاري في الهواء سم٢/يوم
- Pa: ثقوب التربة المملوءة بالهواء ( سم٣/سم٣ )
- Pr: الثقوب الكلية بالتربة

$$J = Do \, [ ( C_3 - C_2 ) ( Pa^{3/10} \div Pr^{2} ) ] \div L$$

ويمكن استخدام هذه المعادلة في تقدير التأثير الغالب لضم ثقوب التربة وعمق التربة ولإعطاء قيمة مقبولة لسريان البخر خلال غطاء مدفن التربة وطالما أن ثقوب التربة تحكم أساسا بالكثافة الكتلية ( Bulk density ) ومحتوى الماء فإن سريان البخار ينخفض بزيادة ضغط التربة والمحتوى المائي للتربة والذي يزداد بزيادة عمق التربة والمنحني التالي شكل رقم (٢٧-٣) يبين تتبع سريان البخار خلال أعماق مختلفة لغطاء التربة مع محتوى مائي مختلف .

وسريان بخار مركب (HCB ) خلال غطاء التربة(٣٠سم) أو أكثر يكون أقل من نانوجرام /سم٢/ساعة (١كج / هكتار/سنة) مقارنة مع سريان البخار نانوجرام /سم٢/ساعة مع الحفر الغير مغطاة تحت نفس الظروف .




شكل رقم (٢٧-٣) : معدل التطاير لمركب HCB المشبع/٢٥ درجة مئوية خلال قطاعات مختلفة السمك لغطاء التربة .

وزيادة محتوى الماء بالتربة يخفض بقوة معدل التطاير للمركب بخفض الثقوب المملوءة بالهواء وبالتبعية ينتشر الطور البخاري خلال التربة .

وبالنسبة للمركبات الأكثر ذوبانا في الماء فإن زيادة المحتوى المائي للتربة ربما يزيد أو يقلل الضغط الجوي وهو ما يعتمد على جهد الحركة لأعلى أو لأسفل للمركب في الطور المائي .

وبعد التوصل لقيمة معدل سريان مقبولة سواء بالطرق المباشرة أو الغير مباشرة باستخدام موديل الانتشار بالهواء وأن المعادلة الأخيرة يمكن استخدامها في تقدير ما هي ظروف التربة والتي تحد من السريان ؟

## العوامل المؤثرة على ثبات مخلفات ومتبقيات السموم بالتربة

تتأثر عملية انهيار متبقيات السموم بعديد من العوامل البيئية الطبيعية والكيميائية والمناخية والعامل الأهم والوحيد وذو التأثير الأكبر والذي يعزى إليه سرعة انهياره هو الطبيعة الكيميائية لجزيئي السم نفسه : Chemical ( nature) فجزئيات السموم الثابتة والمقاومة لفعل هذه العوامل مثل مركب الددت (DDT ) فمن الصعب إيجاد وسائل طبيعية أو بيولوجية تؤدي لانهياره أما الجزئيات سهلة الانهيار فإن العديد من العوامل الطبيعية والبيولوجية يمكنها إيجاد طريقها لانهيار المركب ويهمنا في هذا الجانب جزئيات السموم الثابتة والمؤدية لمشاكل التلوث البيئي من خلال تراكمها (Accumulation ) في الأنظمة البيئية (Ecosystem ) نتيجة ثباتها وميليها لمصاحبة المادة العضوية (Accompanying affinity ) ومن الجدير بالذكر أن انهيار المركبات الأصلية لهذه السموم (Original compounds ) لا يعني في العادة طرح (Elimination ) لمركب وسطي خطر(Immediate hazard ) ولكن غالبا ما نجد عدة ممثلات سامة هي المنفردة (Toxic metabolites) عقب اختفاء المركب الأصلي كتكوين الفوتو ديلدرين(Photodeildrin ) من الديلدرين تحت تأثير أشعة الشمس والكائنات الحية الدقيقة (Microorganism ) وقد تتكون هذه النواتج ثانية وتعطي مشاكل أخرى مثل مركباتها الأصلية وتسمى المركبات المنهارة( Breakdown) بالمتبقيات الطرفية(Terminal residues) مثل المماكن (Analogues ) ددد(DDD) ددا (DDE) والديكفول (Dicofol ) والناتجة من انهيار مركب الددت (DDT ) .

ويجب الأخذ في الاعتبار وجود العديد من العوامل المؤثرة على صفات متبقيات المركب السام (Residual characteristics ) فبمجرد وصولها من الهواء لسطح التربة تحدث لها إحدى العمليات التالية :

- تمتص بمكونات التربة ( Absorbed by Soil Constituents ) .
- التشرب (Leaching ) بمياه المطر أو طرق الري المختلفة .
- التقاطها وأخذها ( Picking up : Uptake ) بواسطة الكائنات الحية (Biota)
- التبخر (Evaporation ) مباشرة أو مع الماء المتبخر من التربة .
- حملها بالرياح (Carried away ) لمناطق أخرى مجاورة يابسة أو مسطحات مائية.
- التطاير (Volatilization ) .

وكل هذه العوامل منفردة أو متجمعة تؤدي لخفض مستوى متبقيات المركب السام في هذا المكان وكلها عوامل تمثل ظاهرة الانتقال ( Transportation phenomena) .

وعند التفكير في البيئة ككل أو كنظام مقفل ( Enclosed System ) فإن الكمية الكلية لمتبقيات أي ملوث سام لا تنخفض بالعوامل والعمليات السابقة ولكن الدور الهام يكون في خفض الكمية الكلية لمتبقيات المركب الحقيقة بواسطة الكتلة الحية ( الكائنات الحية النباتية والحيوانية والميكروبية ) وأشعة الشمس بجانب تأثير أس تركيز أيون الهيدروجين ( pH) والحرارة والمواد اللامسة (Catalytic agents ) في التربة وكذلك إنزيمات كائنات التربة والذي يبرز دورها بوضوح في هدم جزئيات السموم المختلفة (Detoxification ) .

فجزئيات السيمازين(Simazine ) والأترازين(Atrazine ) والمالاثيون (Malathion ) تنهار بواسطة تركيز أس تركيز أيون الهيدروجين بالتربة كما أن الحرارة العالية والقلوية تؤدي لانهيار مركب BHC .

وتتبقى متبقيات السموم بين حبيبات التربة لفترات متفاوتة تتوقف بدورها على نوعية وطبيعة جزيئي السم والصفات الطبيعية والكيميائية لحبيبات التربة (وهذه المتبقيات قد يكون لها تأثيرها الضار علي الصفات الطبيعية والكيميائية للتربة والنبات والكائنات الحية الدقيقة ) والصفات الطبيعية والكيميائية لجزيئي الملوث وأس تركيز أيون الهيدروجين بوسط التربة والمحتوى الرطوبى لها ومحتواها من المادة العضوية والكاتيونات التبادلية والعوامل المناخية التي لا يمكن السيطرة عليها ....

١ -طبيعة التركيب الكيميائي لجزيئي السم ( Chemical nature of poison molecule :

يختلف معدل ودرجة ثبات جزئيات السموم تبعا لنوعية وطبيعة تركيبها الكيميائي فالسموم التابعة لمجموعة ترای أزين (Tri- Azines )

والمحتوية على مجموعة ميثيل بحلقة البنزين أكثر ثباتـــا مـــن مثيلتـــها المحتوية على ميثوكس أو كلور .

كذلك فالسموم ذات الطبيعـــة الكلورونيـــة العضويـــة كالـــهبتاكلور (Heptachlor) أكثر ثباتا فمعدل انهياره ضعيف فتبلغ فترة نصف الحياة له سنتان كذلك فمركب الكلوروردان تبقى متبقياته وحتى خمس أمـــا مركـــب ألدرين إيبوكسيد ( ديلدرين ) فتبقى متبقياته حتى ٣٥ سنة . وأغلب هـــذه المركبات الثابتة غير المتطايرة (Not Volatile) لانخفاض قيمة ضغطـــها البخاري (Vapor pressure) حيث توجد علاقة عكسية بين درجة الثبـــات (Stability) والضغط البخاري ( درجة التطاير ) .

ويلاحظ أن معدل التطاير يزداد بزيادة درجة الحرارة بالبيئة المحيطة وكذلك درجة الرطوبة النسبية لسطح التربة ومعدل سريان حركة الـــهواء ونقص تركيز جزئيات المركب السام الملوث وكذلك نقص درجة الذوبـــان في الماء فالمركبات لسابقة تتمتع بانخفاض كلا من ضغطها البخـــاري ومعدل ذوبانها في الماء . ( في حين السموم السريعة الذوبـــان تتحـــرك بسرعة بين حبيبات التربة وتتشرب لطبقات أعمق ولا تدمـــص بأســـطح حبيبات التربة .

كذلك لنوع تجهيزه المركب (Formula) أثـــره علـــى درجـــة الثبـــات فالتجهيزات الذائبة في الماء (Water soluble formulations) أقل ثبات وأسرع تشربا عن مثيلتها (Oil - soluble formulations) .

كذلك لحجم جزئيات المركب السام أثره أيضا علـــى درجـــة الثبـــات فالحبيبات الصغيرة الحجم تدمص بسرعة على أسطح حبيبـــات التربـــة بمقارنتها الأكثر مما يحميها بعض الشيء من الانهيار .

أما بالنسبة لدرجة الثبات داخل مجموعة السموم الواحـــدة فنجـــد أن مركب الكارباريل (Carbaryl) السيفين (Sevin) أكثر ثبات وأقل انهيار عـــن مركب التميك : الديكارب (Aldicarb : Temik) كلاهما أقل ثباتا من مركـــب

الددت وربما يعزى ذلك لطبيعة مركب الكارباريل الأورماتي في حين التميك أليفاتي علاوة على احتوائه على الكبريت والرابطة الزوجية.

أما السموم الفوسفورية العضوية فغالبيتها أقل ثباتا ومعدل انهيارها سريع حيث يختفي ٨٥% من الكمية الأصلية بعد ١-٢ شهر تقريبا .

٢- طبيعة ونوع التركيب الكيميائي للتربة :

يلزم التحكم بتثبيت العديد من العوامل الأخرى والمؤثرة بدورها على متبقيات السموم عند دراسة العلاقة بين نوع التربة ومعدل الثبات حيث تتوقف درجة الثبات على نوع التربة فالنسبة المئوية لمتبقيات السموم بالأراضي الرملية أكثر من الطينية خاصة مع التركيزات المنخفضة من المتبقيات وعلى الفترات الطويلة ولهذا تكون الفاعلية البيولوجية بالتربة الرملية أكثر من التربة الطينية .

كذلك تتأثر درجة الثبات كثيرا في التربة بأس تركيز أيون الهيدروجين فغالبا ما تكون السموم أكثر ثبات في التربة ذات درجات الحموضة العالية بينما يحدث العكس مع السيمازين حيث تنهار متبقيات السموم سريعا بالتربة العالية الحموضة أما بالنسبة للتربة الطينية ذات المحتوى العالي من المواد العضوية فإنها تمتص كمية كبيرة من جزئيات السم لذا فإنها تحافظ عليه من الانهيار وبمعدل يتفاوت ونوعية الارتباط بجزيئي المركب السام .

٣- تأثير العمق الموجود عليه جزئيات السموم :

فوجود جزئيات المادة السامة خاصة سموم الحشائش تحت السطح يزيد من درجة نشاطها السام لاحتفاظها بدرجة ثباتها وربما يعزى ذلك لبعدها عن الهواء (كعامل مؤكسد) ودرجات الحرارة لعالية والمؤدية لانهيارها حراريا(Thermal Degradation) والتي يتعرض لها سطح التربة وكذلك البعد عن منطقة النشاط الميكروبي المتمركز في الطبقة السطحية.

٤- تأثير نوعية الكساء النباتي ومعدل أخذه لها (Plant coverage type and Uptake) :

يؤدي وجود كساء نباتي في تربة تحتوى على متبقيات مركب سام إلى :

- عملية التظليل التي يمنحها الكساء النباتي فيحمي متبقيات السموم من التعرض المباشر لأشعة الشمس خاصة بمدى الأشعة فوق بنفسجية كذلك من درجات الحرارة العالية .
- امتصاص بعض جزئيات الملوث من التربة بالمجموع الجذري للنبات مما يقلل من تركيزه الملوث للتربة في نفس الوقت فإن عمليات التمثيل الحيوية بالأنسجة المختلفة للنبات خاصة الأنظمة الإنزيمية والتي تعمل على خفض مستوى تركيزه بهدمه حيويا (Biodegradation) .
- وباستغلال ميزة وجود الكساء النباتي وأثره على خفض مستوى متبقيات المركب فأن وسيلة تعاقب زراعة كساءات نباتية مختلفة متنوعة تعد إحدى الوسائل للتخلص من متبقيات السموم (Elimination) خاصة في وجود وسائل الصرف الجيد مع عمليات الري المتوالية والتي يزداد تأثيرها عندما يكون المركب السام ذو معدل ذوبان معقول أو مرتفع وهنا يظهر عامل التشرب وحركة جزئيات المركب الرأسية لأسفل) (Down ward movement أو يكون للمركب ضغط بخاري عالي وبالتالي معدل تطاير مرتفع أو تتبخر جزيئاته مع محتوى المائي للتربة .
- لوحظ أن زراعة نبات الذرة تعمل كثيرا على سرعة التخلص من متبقيات بعض المركبات السامة خاصة مركبات الأترازين (Atrazine) .
- تؤدي عملية حرق مخلفات وبقايا الكساء النباتي السابق طريقة أفضل للتخلص من المتبقيات عن طريق قلب وحرث بقايا الكساء السابقة .

والجدول التالي رقم (٢٧-١) يبين محتوى كل من المجموع الجذري والخضري لأنواع نباتية من متبقيات السموم إذا ما تم قلبها في التربة :

جدول رقم (٢٧-١) : محتوى المجموع الجذري والخضري لعدة أنواع نباتية من متبقيات السموم .

| نوع الكساء النباتي | مجموع جذري ( طن/هكتار) | مجموع خضري ( طن/هكتار) |
|---|---|---|
| مخلفات هكتار منزرع قمح شتوي | ٢,٥ | ٧,٠ |
| مخلفات هكتار منزرع شوفان شتوي | ١,٧ | ٧,٠ |
| مخلفات هكتار منزرع ذرة | ٢.٢ | ٧,٥ |
| مخلفات هكتار منزرع بنجر سكر | ٠,٨ | ٤,٥ |
| مخلفات هكتار منزرع بطاطس | ١,٣ | ٨,٥ |

٥-تأثير العوامل الجوية ( Weather factors effect ):

تؤثر العوامل الجوية كثيرا على كمية ومعدلات ثبات متبقيات السموم بالتربة خاصة العوامل التالية على سبيل المثال لا الحصر :

٥-١-درجة الحرارة ( Temperature ) :

فارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلي :

- إنهيار العديد من المركبات السامة سريعا وبطريقة غير مباشرة يتأثر معدل ثبات جزئيات المركب .
- زيادة معدل التطاير خاصة مع المركبات ذات الضغط البخاري العالي
- تحول المركب لمركبات أخرى (Transformation ) والتي غالبا ما تكون أقل في درجة سميتها عن المركب الأصلي لحدوث إزالة للسمية . ( Detoxication)
- زيادة معدل درجة ذوبان جزئيات المركب في المحتوي الرطوبي للتربة وهنا تتحرك لأسفل كما تحدث ظاهرة التشرب .
- وعلى الجانب الأخر فإن ارتفاع درجة حرارة التربة يؤدي لجفافها تدريجيا والذي يؤدي بدورة لزيادة مقدرتها على الاحتفاظ أكثر بالمتبقيات عن مثيلتها المبتلة .
- انخفاض ادمصاص هذه الجزئيات السام بحبيبات التربة ويزيد معدل انفرادها ( Release ) فعملية الادمصاص تفاعل طارد للحرارة (Exothermic)

جدول رقم (٢٧-٢) : متبقيات بعض السموم بولاية أونتاريو الأمريكية (١٩٦٤-١٩٧٤)

| النبات | متبقيات المركبات فى المزروعات المختلفة (جزء في المليون) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ١٩٦٤ | ١٩٦٦ | ١٩٦٩ | ١٩٧٤ |
| المحاصيل الحقلية | | | | |
| ددت | ٠,٧ | ٠,٣ | ٠,٤ | ٠٤ |
| سيكلودانيات | ٠,٩ | ٠,٩ | ٠,٨ | ٠,٦ |
| المركبات الفوسفورية العضوية | - | - | - | - |
| التركيز الكلى | ١,٦ | ١,٢ | ١,٢ | ١,٠ |
| الخضر | | | | |
| ددت | ١٨,٤ | ٣٣,٤ | ٢٠,٩ | ٢١,٥ |
| سيكلودانيات | ٢,٣ | ٣,٧ | ٢,٧ | ١,٧ |
| المركبات الفوسفورية العضوية | ٠,٢٦ | ٠,٣٠ | ٠,٤٩ | ٢,٥١ |
| التركيز الكلى | ٢٠,٩٦ | ٣٧,٤٠ | ٢٤,٠٩ | ٢٥,٧١ |
| الفواكهه | | | | |
| ددت | ٩٧,٦ | ٩٣,٠ | ٦٢,٦ | ٦٧,٤ |
| سيكلودانيات | - | - | - | - |
| المركبات الفوسفورية العضوية | - | - | - | - |
| التركيز الكلى | ٩٧,٦ | ٩٣,٠ | ٦٢,٦ | ٦٧,٤ |
| نبات الدخان | | | | |
| ددت | ٣,١ | ٤,٦ | ٣,٤ | ٣,٠ |
| سيكلودانيات | ٠,٥ | ٠,٨ | ٠,٤ | ٠,٣ |
| المركبات الفوسفورية العضوية | - | - | - | ٠,٠٠٨ |
| التركيز الكلى | ٣,٦ | ٥,٤ | ٣,٨ | ٣,٣٠٨ |

٥-٢-الرطوبة ( Humidity ) :

حيث يؤدي زيادة المحتوى الرطوبي للتربة إلى :

- زيادة عمليات التحليل المائي (Hydrolysis ) لجزئيات المركب خاصة إذا ما كان قابل للتحلل المائي سواء في الوسط الحامضي ( التربة الثقيلة والغنية بالمحتوى العضوي) أو بالوسط القلوي (بالتربة الرملية أو الخفيفة).
- كذلك يؤدي زيادة المحتوى الرطوبي إلى تنافس جزئيات الماء في التربة الرطبة مع جزئيات المركب السام للادمصاص على أسطح غرويات التربة (Soil Colloids ) .
- ذوبان جزئيات المركب وبالتالي يزداد التشرب لأسفل بالعمق .
- زيادة معدل الذوبان وبالتالي نقص في معدل الادمصاص لجزئيات المركب وبالتالي زيادة معدل الانفراد .
- وأخيرا فزيادة المحتوى الرطوبي يؤدي لزيادة نشاط الميكروبات فيزداد تعدادها وبالتالي يزيد نشاطها الهادم لجزيئات السموم فيزداد معدل الانهيار ويقل معدل الثبات . في نفس الوقت يقل نشاط الميكروبات الهوائية ويقل بالتالي نشاطها الهادم لجزئيات السموم (Biodegradation ) .

٥-٣-الضوء والانهيار الضوئي ( Light & Photo decomposition ) :

يلاحظ أن أغلب السموم الملوثة للتربة غير مقاومة لفعل الانهيار الضوئي وهو سبب اختفاء الكثير من جزيئات السموم بالتربة إلى جانب العوامل الأخرى فمركب التريفلان ( مجموعة داىنيتروانيلين) تنهار متبقياته في التربة و المعرضة للشمس عن مثيلتها المدفونة تحت سطح التربة والغير معرضة للضوء . كذلك فجزيئات السيمازين بطيئة الحركة بين حبيبات التربة وبطيء حركتها هذا لأسفل يعطي فرصة كبيرة لتحللها ضوئيا .

وعند دراسة عملية التحلل الضوئي لجزئيات السموم معمليا تحضر تركيزات من المادة الفعالة النقية منها ( Active ingredient ) في أنواع المياه ( مقطر - مقطر غير مؤين - جوفي صنبور مياه انهار - مياه عسرة ) وقد تستخدم كمية قليلة من المذيب المناسب للمركب (١%) لزيادة معدل ذوبانه

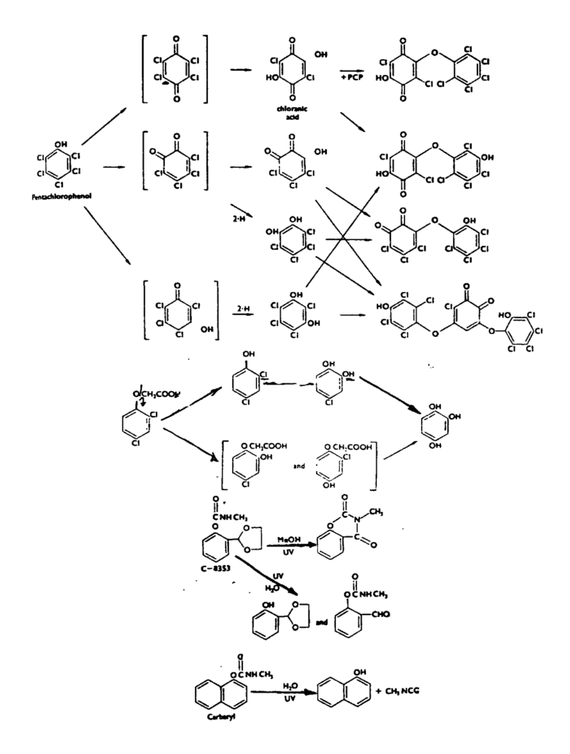
في الماء بغرض دراسة حركية التفاعل وتعريف نواتج التحويل وفترة نصف الحياة أو تجرى الدراسة على صورتها البخارية (Vapor phase ) نتيجة لتبخر جزئيات المذيب الحاملة للمركب أو نتيجة لتطايره أو لتسامى جزيئاته .

وأشعة الشمس التي تصل لسطح الأرض لا يظهر بها الأطوال الموجبة للأشعة فوق بنفسجية القصيرة الأقل من ٣٠٠ نانوميتر والشكل التالي رقم (٢٧-٤) يبين الهدم ( الانهيار) الضوئي الكيميائي لمركب بنتاكلور وفينول ومركب ددت والاترازينات حيث تبدأ مراحل الانهيار الضوئي بانفراد ذرات الكلور أو ذرات الكلور والهيدروجين في صورة كلوريد الهيدروجين في الأوساط المائية أو التربة ذات المحتوى الرطوبة العالي كما تحدث إعادة ترتيب وضع الذرات بالجزيئي (Intramolecular rearrangement ) .

وأهم عامل يؤثر في مقدرة تأثير الأشعة الضوئية أو أشعة الشمس على الجزيء السام هو وجود الجزء المستشعر للضوء( Photosensitizer) وهي المادة التي تسهل انتقال الطاقة من الضوء إلى الجزيء السام المستقبل للأشعة حيث لوحظ أن الريبوفلافين(Riboflavin ) تستشعر عملية الانهيار الضوئي لمركب ٢ ،٤ ـد كذلك البنزوفينون (Benzophenone ) والبيوفلافين فوسفات (FMN) مواد مستشعرة لدراسة الانهيار الضوئي للسموم كذلك وجد أن الروتينون والأمينات الاروماتية والانثراكينون مواد مستشعرة للانهيار الضوئي للعديد من السموم .

ولقد لوحظ إنه عند خلط جزئيات السموم معا مثل خلط مركبي أبات ( Abate) والديلدرين ( Dieldrin ) أو عند خلط باربان (Parpane) والفنيتروثيون ( Fenitrothion ) أو الفينوثيارين والددت أو الروتينون والديلدرين بغرض تنشيط فاعليتها كما أنهما يعملا كمستشعر للضوء .

وبالنسبة لجزئيات السموم الأروماتية عموما فتحدث أربعة أنواع من التفاعلات الضوء كيميائية عند تعرضه للأشعة فوق بنفسجية وهي الإضافة بالحلقة ( Ring substitution ) والتحليل المائي (في المحاليل المائية أو عند زيادة المحتوى الرطوبي للتربة) والأكسدة (Oxidation ) والبلمرة ( Polyerization ) .




شكل رقم (٤-٢٧):الانهيار الضوء كيميائي لمركب بنتاكلوروفينول ومركب والأترازينات

٦-الهدم ( الانهيار) الكيميائي ( Chemical degradation ) :
حيث تقوم بعض التفاعلات الكيميائية الممكن حدوثها بين حبيبات التربة بهدم وتحليل جزئيات السموم مثل تحول جزئيات الأترازين إلى هيدروكسي أترازين ويجب الأخذ في الاعتبار أن نسبة الجزئيات والتي تتخلل أو تدمص بأسطح حبيبات التربة تقي جزئيات الملوث السام من عملية التحليل الكيميائي
ويتأثر معدل الانهيار الكيميائي كثيرا بتفاوت درجة الحموضة والتركيب الكيميائي للجزيء السام فينهار جزيء الأترازين في درجات الحموضة المنخفضة بينما ينهار الديازنيون في الظروف الحامضية بينما لا ينهار المالاثيون الفوسفوري العضوي أو مركب الكربوفيوارن الكرباماتي العضوي
أما جزئيات السموم الزئبقية فتتحول من الصورة العضوية للصورة الحرة السامة بيولوجيا بتفاعلات قاعدية ينتج عنها معقد الطمي - زئبق كمرحلة وسيطة لتحول مركبات الزئبق العضوية .

٧- التشرب والجريان ( Leaching : Run off ) :
عند تشرب جزئيات السموم خاصة عند زيادة المحتوى الرطوبي للتربة أو عند هطول الأمطار أو عند الري خلال طبقات التربة مما يؤدي لتلوث قطاع كبير منها سواء بالمركب المتشرب أو نواتج تحلله وتمثيله التي قد تكون أقل أو أكثر في درجة سميتها وهو في النهاية ما يؤدي لنقص ثبات متبقيات السموم تدريجيا .

٨- التطاير ( Volatility ) :
وهنا تعتمد صفة التطاير لمتبقيات السموم على الخواص الطبيعية لجزيء المركب في المقام الأول من حيث درجة تطاير المركب وكثافته ودرجة الحرارة التي يبدأ عندها التطاير وكذلك الضغط البخاري له فكلما زاد معدل التطاير لجزئيات المركب سواء بارتفاع الحرارة أو لأن ضغطه البخاري منخفض كلما انخفض تركيز متبقيات السم بالتربة ولكنها في نفس الوقت تؤدي لزيادة تلوث الهواء بها وتعد السموم الكلورونية العضوية والسموم من مجموعة السيكلودانيات أقل تطايرا (ديلدرين ١,٨× ١٠^-٧^ و الأندرين ٢ × ١٠^-٧^ والهبتاكلور ١ × ١٠^-٦^ وددت ١,٩ × ١٠^-٧^ مم ) .

٩- تأثير العامل الميكروبي ( Microbial factor effect ) :

وهنا نجد أن العلاقة التي تربط جزئيات المركب السام والكائنـــات الحيـة الدقيقة في التربة تكون في اتجاهين :

- الأول : تأثرها بمتبقيات المركب السام وبالتالي تأثر عملياتها الحيويـة بالتربة وفي نفس الوقت انخفاض تعدادها ( انخفاض كفاءتها الحيوية ) .
- الثاني : تأثير الكائنات الحية نفسها على جزئيات المركب السام فتحللـه بأي مسار من المسارات التي من شأنها فقده لســميته لانــهياره حيويـا (Biodetoxification ) أو قد يحدث العكس فتنشطه (Activation ) .

فكثير من الكيماويات السامة المنهارة تحدث لها عمليات هدم وتحوير فـي التربة لوجود البكتريا والفطر وهذه العمليات تسهل أو تساعد أي عامل يزيـد النشاط التمثيلي للكائنات الحية الدقيقة ( كدرجة الحرارة المثلى وأس تركـيز أيون الهيدروجين و التغذية وتواجد أو تيسر نسبة الأكسجين وقبل هذا يجـب التأكد من أن نواتج التحول (Transformation Products ) ليست سامة عن المـادة الأصلية كما يحدث عند تحول الزئبق الغير عضوي إلـى زئبـق عضـوي (ميثيل الزئبق) .

كذلك فلفقاريات التربة(Soil- dwelling ) كالحلم وديدان الأرض يمكنـها أن توزع المادة السامة كذلك فالإنزيمات الحرة بالتربة والمنفردة مـن الكائنـات الميتة وجذور النباتات وإفرازاتها لها دورها ولهذا فإن أقل مـن ٥٠ % مـن الهدم بالتربة يعزى للكائنات الحية الدقيقة أو للتفاعلات الكيميائية اللاإنزيمية.

وكما سبق تتفاوت نوعية الانقسام التابعة لها متبقيات هذه الســموم فـي طريقة تأثيرها ومدى قابليتها أو مقاومتها للتحلل البيولوجـي ولكـن أغلـب السموم وخاصة السموم الزراعية (Organs agropoisons ) قد تستخدمها كمصـدر لغذائها حيث يتم الاســتفادة مـن ذرات الكربـون والفوسـفور والكـبريت والنيتروجين في دورتها الحيوية وعليه يكون تحللها واختفاء متبقياتها ســريع مع الأخذ في الاعتبار أن صفة اختفاء متبقيات بعض السموم بالتربة أمر غير مرغوب فيه حيث يكون الغرض من وجودها بين حبيبات التربة هو القضـاء على كائنات حية ضارة كالبكتريا أو الفطر أو النيماتودا .

فجزئيات مركب ٢،٤ -د تبقى بالتربة مدة طويلة حيث تقوم ميكروبات التربة بأكسدته ويختلف الوقت اللازم لتحليله وهدمه واختفاء سميته من التربة على الظروف البيئية من حرارة ورطوبة وخواص التربة الطبيعية ( قوامها) والكيميائية ( خاصة أس تركيز أيون الهيدروجين) واختلاف نوع المجموعة الميكروبية السائدة في التربة.

وأغلب ملوثات التربة خاصة متبقيات مبيدات الآفات تتطلب حوالي ٢-١٨ أسبوع لاختفاء سميتها بالنسبة للمتبقيات الضعيفة والمتوسطة الثبات.

وتتضمن ميكانيكية (آلية) اختفائها عمليات التحلل المائي و كسر روابط الإستر وانفراد الحمض الداخل في السلسلة الجانبية أو بالأكسدة في الوضع بيتا (β-Oxidation ) فتؤدي لإزالة وحدات من ذرتي الكربون من طرف السلسلة أو كسر حلقة البنزين بدون أكسدة أو التحلل المائي الشائع بواسطة بكتريا البسيدوموناس(Pseudomonas ) وإنتاج البارانيتروفينول كما يحدث مع الباراثيون أو اختزال مجموعة النيترو إلى مجموعة أمين كما يحدث في وجود بكتريا الباسيلس (Bacillus ) .

ومن الأهمية بمكان الأخذ في الاعتبار أنه في بعض الحالات قد يؤدي النشاط الميكروبي لزيادة سمية (intoxication ) ولهذا يقسم أثرها إلى :

- قد يكون المركب الأصلي غير سام ويتحول تحت تأثير نشاطها البيولوجي لمركب سام بعملية تنشيط تمثيلي (Activation ) .
- قد يكون المركب الأصلي سام ويتحول تحت تأثير نشاطها البيولوجي لمركب غير سام بعملية هدم تمثيلي (Detoxification) .

وللمحافظة على البيئة بصفة عامة من التلوث وعلى التربة كمكون بيئي على وجه الخصوص باعتبارها الوسط النامي فيه مصادر الغذاء الآدمي والحيواني أصبحت دراسة الآثار الجانبية (Side effects ) للسموم قبل استخدامها كذلك مدى مقاومتها للتحلل والانهيار بأي من المسارات المؤدية

لهدمها أمر هام قبل وصولها للتربة سواء بطريقة مباشرة أو غـــير مباشـرة وسواء أن كانت قد وصلت للتربة بطريق العمد من خلال اســتخدام مبيــدات فطرية أو بكترية أو مبيدات حشائش أو نيمياتودا أو بطريق غير متعمد .

ويفترض أن مقاومة جزئيات المركب السام للتحلل الميكروبيولوجي ربمـا ترجع لعدم قابليتها للنفاذ خلال خلايا الميكروبات القادرة على تحليله وعـــدم قدرة الأنزيمات بها على تحليل متبقياته .

ولقد لخص الكسندر (Alexader ) ١٩٧٧ أسباب مقاومة بعـــض الســموم للتحلل البيولوجي فالأسباب وما العوامل المناسبة لزيادة النشـــاط الميكروبـــي يزداد معها انهيار المركب :

- غياب الإنزيمات القادرة على إحداث تغيـــير أو تحويـــل بالمجموعـــة الكيماوية التي ينتمي إليها الملوث .
- قد تكون الإنزيمات موجودة لكن وجود تحوير بتركيبة المركب تجعلـه غير قابل للنفاذ خلال جدرها لمكان الإنزيم أو يجعله غير قـــابل للتحلـــل الإنزيمي أو يكون المركب المجاور مثبط للإنزيم المحلل له .

وهنا يختلف سرعة تحـــلل الملوث أو جزئيات المركب السام بـــالظروف البيئية المحيطة :

- الظروف اللاهوائية تطيل من عمر جزئيات المركب الســـام بالتربـــة لاحتياج الكائنات المحللة له للأكسجين اللازم لعملها .
- تنعكس العوامل المؤثرة في النشاط البيولوجي بالتربـــة علـــى قـــدرة الميكروبات على تحليل جزئيات هذه السموم .
- تختلف عملية التحلل باختلاف قوام التربة (Soil Texture ) لأن عمليـــة ادمصاص جزئيات السموم على أسطح حبيبات التربة الغروية يقلل مـــن قابليتها للتحلل الميكروبي أو إزالة سميتها كما أن الإنزيمات المحللة لـــها إذا كانت إنزيمات خارجية فإن ادمصاصها على التربة يقلل من فاعليتها.
- التحلل يكون أسرع في الوسط المتعادل عن الحامضي .
- تركيب المجموعة الميكروبية عامل مؤثرا أساسي في سرعة التحلل .
- درجتي الحرارة والرطوبة النسبية لها تـــأثير كبـــير علـــى النشـــاط البيولوجي بالتربة.

ويلاحظ أن التحلل غير البيولوجي لا يؤدي للتكسير الكامل لجزئيات الملوث (كما يحدث للتحلل البيولوجي) حيث تتراكم نواتج التحلل الغير بيولوجي بالتربة ويكون مثل هذا التحلل بالفقد أو بالتطاير أو بالغسيل بماء الصرف الصحي أو بالتحلل المائي فتنتج مواد غير سامة .
وكما سبق تقوم الكائنات الحية الدقيقة في التربة بتمثيل المركبات السامة في عدة مسارات حيث تعتمد في حياتها على وجود المحتوى العضوي للتربة كمصدر لطاقتها المستخدمة في النمو والتكاثر حيث تبدأ هذه الميكروبات أولا في مهاجمة الجزء الحر من جزئيات الملوث أولا والزائد عن التلوث الموجود بين مكونات التربة وهذه المتبقيات وتحللها وتستفيد من مكوناتها الكيماوية بإدخالها في دورات بيولوجية بها للاستفادة منها (كدورة الكبريت والفوسفور ٠٠٠) .

ويلاحظ أن وجود متبقيات المركب السام تؤثر بالتالي على الاتزان الموجود في التربة ومكوناتها الطبيعية والكيميائية والبيولوجية لفترات تطول أو تقصر حسب نوعية التركيب الكيميائي للجزيء والعوامل المحيطة ثم تعود مرة أخرى أو تتحلل بالميكروبات فتنهار وكلما كانت موائمة جزيئات الملوث السام من حيث تركيبها الكيميائي موائمة لعملية التمثيل الحيوي للمركب و التي تقوم بها الكائنات كلما كان معدل استفادتها من الجزيئات أكبر فيزداد عددها وتتدهور جزيئات المركب سريعا وهو ما يطلق علية عملية التنظيف الحيوي(Biodetoxification) لجزيئات المركبات السامة بدون تكلفة وبدون خطر جانبي ضار حتى الآن فلقد اتضح وجود سلالات طبيعية لها القدرة على تحليل السموم وأن استغلال مقدرتها في التحليل تعد اتجاه حيث للتخلص من المتبقيات السامة في التربة فأجريت دراسة على بكتيريا *Bacillus sutilis* من حيث قوة مناهضتها و مقاومتها لسلالتي البكتيريا التالية والتي تعد مسببات مرضية *Agrobacterium tumefaciens* وذلك وخلال ٣٠ دقيقة من تلقيح الجروح نبات الخروع بالباسيلس حيث أدت لمقاومة ممتازة لأعراض التدرن التاجي و الذي تسببه السلالة الأولى هذا بجانب مقدرتها على التنظيف الحيوي (Biodetoxification) ويلاحظ انه كلما توافرت الظروف البيئية المناسبة لنمو و تكاثر هذه السلالات كلما زادت مقدرتها في هذه الملوثات السامة :

- زيادة محتوى التربة الرطوبي مع توافـــر درجـــة الحـــرارة الدافئـــة (المثلى) مع التهوية المناسبة ودرجة الحموضة المتوسطة تعمل مجتمعـــة على زيادة تعداد مجموعها وبالتالي تكون سهلة المنال بالكائنات الحية .
- كلما زاد معدل ذوبان المركب كلما زادت تركيز جزيئاته الذائبة فـــي محلول التربة كلما زاد معدل اختفاءه سريعا بالكائنات الحية الدقيقة فـــهي تعمل على هدم الجزيئات المتاحة (الذائبة) .
- مستوى الأملاح الذائبة في التربـــة خاصـــة الكاتيونيـــة منـــها مثـــل الصوديوم والبوتاسيوم والماغنسيوم وبدرجات متفاوتة تبعا لنوع جزيئـــات المركب السام فبعضها تأثيرها يكون قوي بسبب خلل في هذه المكونات و بعضها يكون بسيط التأثير أو قد ينعدم هذا التأثير .
- وجود ذرات الكلور في التركيبة البنائية لجزيئي المركب السام تؤثـــر على معدل التحلل البيولوجي بها أي أنها كلما زاد المحتوى الكلوروينـــي بالمركب كلما زادت مقاومته (٢،٤،٥-ت: 2.4.5-T) .

وترجع مقدرة الكائنات الحية الدقيقة في تحليلها لجزيئات السموم في التربة أو المياه إلى احتوائها علي إنزيمات تم بالفعل تحديدها وتعريفها بكل نوع مـن هذه الكائنات الموصوفة بمقدرتها علي تحليل جزيئات مركب سام مـــا تقـــوم هذه الإنزيمات بتحليل جزيئات المركب السام وتحمل هذه الإنزيمـــات علـــي جين بكتيري خاص (في حالة بكتيريا) كذلك فقد تمت أيضا دراســـة مســـار تخليق هذه الإنزيمات الهادمة و المحللة للســـموم و تحديـــد مواقعـــها علـــي بلازميدات البكتيريا. حيث توجد الجينات علي عناصر متنقلـــة كقطـــع مـــن الحمض النووي ديزدكسي نيوكليـك (DNA) المتحركـــة بيـــن بلازميـــدات و الكروموسومات . ومع أن موقع هذه الجينـــات لا يمثـــل أهميـــة مـــا إلا أن المشتغلين بالهندسة الوراثية لهذه الجينات في عوامل البكتيريا الجديدة تمثـــل أهمية كبري حيث يساعد ذلك في الكشف عـــن منشـــأها . ولقـــد لوحـــظ أن زراعة هذه الجينات المسئولة عن تحليل جزيئات المركبات السامة في عوائـل جديده يكون تركيزها منخفض عما هو موجود بالسلالات الأصلية الطبيعيـــة بالبيئة مما يستدعى معه عند نقل الجينات لعوائل جديدة إدخال عناصر حيويـة منظمة تؤدى في مجملها لزيادة مقدرتها في التأثير .

فعند دراسة عملية التنظيف الجوي (Biodetoxification) لجزيئات مركـــب الباراثيون بإنزيم (E, 3, 2, 3) علي الجين (Organo phosphate Degradation : Opd) و الذي يمتاز بعدم احتياجه لعوامل مساعده لتنشيطه وثباته عند اســـتخلاصه حيث اثبت مقدرة عالية علي تحليله وتحليل العديد من جزيئات السموم التابعـة لمجموعة داي ثيوألكيل فوسفات $[(RO)_2\text{-}P(AS)S]$ وبفاعليته خاصة علي مـــدي واسع من مستوي أس تركيز أيون الهيدروجين والحرارة كما أن نشـــاطه لا يثبط في وجود العديد من المذيبات العضوية أو نواتج التمثيل النهائية. كذلـــك أيضا ثبت تحليل مركـــب ميثيـــل براثيـــون وســـوميثون و الســـيانوفوس و الكلوربيريفوس بالإنزيم السابق (المحمول علي جين Opd في بلازميد بكتيريا البسيدوموناس Pseudomonas sp. (Pcms) و البالغ طولـــه K.b. 70 ، كذلـــك استخلص من بلازميد بكتيريا الفلافو بكتيريا (Flavobacteria) و طولـــه K.b.39 39 . ولقد تم تهجين لقطع من بلازميد حمض الديزوكسى نيوكليك المحتويـــة علي الجين Opd لكلا البلازميدين لاحتوائها على نفس الجين و المحتوي علي ٦ مناطق متماثلة حيث وجد انهما يعملا بصورة جيدة ، شكل رقـــم (٢٧-٥) أما في حالة زراعتهما وراثيا في عوائل بكتيريـــة جديـــدة فلـــزم تحفـــيزهم باللاكتوز أو بزيادة عدد البكتيريا كثيرا حتي يتم تحلل جزيئات السموم .

| بسيدوموناس ٧٠K.d. | فلافو بكتيريا ٣٩K.d. |
|---|---|
| E | E |
| H | H |
| P | P |
| X | X |
| B | B |
| S | S |

شكل رقـــم (٢٧-٥) :خريطة وراثية للجنين

كذلك ثبت وجود جينات تشترك في تكوين وإنتـــاج إنزيمـــات لـــنزع الهالوجين خاصة من المركبات ذات السلسلة القصيرة للأحمـــاض الأليفاتيـــة المكلورة أو المفلورة مثل التراي كلورأستيك (TCA) و الـــداي فلوروأســـيتيك

دالابون (Dalapon) مثل إنزيمي الهالوأســـيتات (Haloacetate E.C.3813 &EC. 3812) و الذي يعمل علي الكلورو أو الفلورو خلات وتم فصله مـــن بلازميـد طوله K.b. 73 من سلالة (Horaxelly) ولهذه الإنزيمات درجة تخصص عاليـة لجزيئات للاحماض الهالوجينية السامة حيث ينزع منها الهالوجين ويحل محله مجموعة هيدروكسيل (OH) .

كذلك أمكن فصل إحدى الإنزيمات النازعـــة للـــهالوجين بجزيئـــي ٢- كلورو بروبيونات من بكتيريا البسيدوموناس وذلك من خـــلال تفـــاعل ($SN_2$) حيث وجد للإنزيم متشابهين يعملا علي متشابهي المركب المذكور ( وهو مـــا يختلف عن الإنزيم السابق الذي يعمل علي ذرة كربون معينة مهما اختلفـــت المتشابهات) . كذلك وجد بإحدى سلالات بكتريا البســـيدوموناس احتوائـــها على زوجين من الكروموسات المستقبلية والتـــي تحمـــل جينـــات لإنزيمـــي بيرمييز ( Permease ) ديهالوجينز ( Dehalogenase ) ولها فرصـــة النمـــو علـــى العديد من الأحماض الهالوجينية . أما بكتريـــا *Alcaligenes eutloplas* فتحتـــوي علي إنزيم على البلازميد Kb93 ويحلل الجزئيات الســـامة لمركـــب ٢ ،٤ -د كذلك تم وصف وتعريف ٦ بلازميدات مستقلة تقوم بتحليل المركب الســـابق وكذلك مركب MCPA . كذلك وجد تماثل بيـــن الســـلالة الســـابقة وســـلالة *Pseudomonas aclls* والمحللة لمكرب ٢،٤،٥ -ت وأيضا تم فصل إنزيمات من بكتريا Achromobacter ( السلالة WmIII ) تحلل جزئيات السموم الكرباماتيـــة المحتوية على مجاميع ن-فينيل ، ثيو ، داى ثيو ، ن- ميثيل كربامات .

وفي تجربة ميدانية تمكن (Kilbane) من التنظيف الحيوي لتربة تحتـــوي على ٢٠,٠٠٠ جزء في المليون من مركب ٢،٤،٥ - ت كمـــا تمكـــن مـــن التخلص جزئيات الباراثيون بسلالة من الفلافوباكتريا وكذلك الديازينون بنسبة ٧٩ %/٢٤ ساعة كذلك التنظيف الحيوي لـــترب ملوثـــة بتركـــيزات ٥٠٠ ، ١٠٠٠، ٥٠٠٠ جزء في المليون من الديازنيون حيث كانت فـــترة نصـــف الحياة ١ ، ١,٢ ، ٥,٦ ، ٨,٨٦ ساعة على الترتيب في حين كانت للتركـــيز الأول وفي حالة عدم وجود الإنزيم ٩,٦ ساعة ويجـــب وأن لا ننســـى فـــي المقابل تأثير متبقيات هذه السموم الملوثة على النشاط الميكروبي النافع ممـــا

يؤثر في النهاية على حيوية التربة ( مثل البكتريا المثبتة للنتروجين ) وهنـــا يفضل استخدام المركبات ذات معدل التطاير العالي .

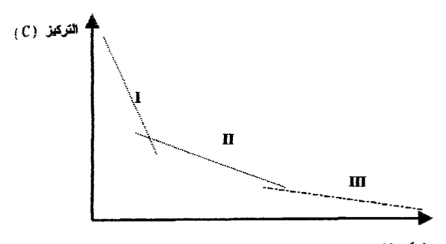
١٠- التمثيل الهوائي واللاهوائي لجزئيات المركب السام :
(Aerobic and Anaerobic Metabolism)

حيث تتم دراسة التمثيل الهوائي( Aerobic soil metabolism) لمتبقيات السموم بالتربة للتعرف على حركية التفاعلات المتعرض لها كذلـــك نواتـــج تمثيلـــه ودرجة سميتها حتى يمكن الاستفادة من نتائجها مـــن حيـــث درجـــة تحمـــل الكائنات الحية الدقيقة الحيوانية والنباتية كذلك أثرها على النبـــات المـــزروع وطبيعة هذه الممثلات و أثرها على تلوث الهواء الجوي (خاصة مع الســـموم المتطايرة والمتسامية ) تبعا لدرجة حرارة التربة والضغط البخاري لها .

أما دراسة التمثيل اللاهوائي ( Anaerobic soil metabolism) تتـــم بتعريـــض المتبقيات لظروف لا هوائية عندما توجد على عمق أسفل سطح التربة كذلـــك وأثرها على نواتج التحلل وطبيعة الممثـــلات الناتجـــة ومســـتوياتها الكميـــة وسميتها على الكائنات الحية الموجودة معها .

كما تتعرض جزئيات السموم لتمثيل لا هوائي في قـــاع المترســـبات ( الطين ) بالأنهار والمصارف والترع وذلك بغرض دراسة درجة ثبات هـــذه المتبقيات ونواتج تمثيلها تحت هذه الظروف اللاهوائيـــة المائيـــة الطينيـــة ومعرفة فترة نصف حياة هذه المتبقيات

ومن الأهمية بمكان في هذا الصدد أن نذكر أن عمليات التمثيل الـــهوائي أو اللاهوائي تؤدي لتكوين نواتج أو ممثلات أكثر سمية من المركب الأصلـــي ( وهو ما سيأتي ذكره فيما بعد بالتفصيل ) أو نواتج أقل سمية فـــي الغـــالب حيث تكون فترة نصف الحياة أقل وتكون المحصلة النهائية في النهايـــة هـــي النقص التدريجي في كمية هذه المخلفات مع مرور الزمن وعند تمثيلها بيانيـــا أي معدل الاختفاء والذي يتناسب طرديا مع التركيز ومـــع مـــرور الوقـــت نحصل على منحنى يسمى بمنحنى الاختفاء (Disapppearance ) ويلاحـــظ أن أي خط منها يتكون من ثلاث مراحل أو أطوار (Phases) كما بالشكل رقـــم (٢٧-٦) .




شكل رقم (٢٧-٥) : منحنى الاختفاء لملوث وموضحا عليه مراحله الثلاث

١-الطور الأول ( Lag phase ) :

وفيه لا يحدث فقد ملموس أو محسوس ويرجع ذلك لأن الكائنات الحية تبدأ بالتكيف على جزئيات المركب أولا لتقوم بعد ذلك بتحليلها حيويا والاستفادة من نواتج تمثيلها كغذاء وكمصدر لطاقتها بإدخال بعض أو كل مكوناتها في دوراتها الحيوية وهنا تحدث زيادة كبيرة في مجموعة ( أعدادها) حتى تصل لمستويات قادرة على تمثيله وتحطيمه .

فعند تمثيل العلاقة بين تركيز جزئيات المركب والزمن خاصة مع جزئيات المركبات المتطايرة والغير متحولة ميكروبيا لم تظهر هذه المرحلة وربما يرجع لحدوث انحلال سريع لجزئيات المركب بالكثير من الدراسات .

ويلاحظ إنه عند إضافة كمية أخرى من متبقيات المركب السام فإنها تحتاج لفترة (Lag period ) حتى تتأقلم مرة أخرى عليها وتنتج إنزيماتها المحللة

٢-الطور الثاني (2 nd phase) :

وفيه يحدث انحلال سريع حيث يتناقص تركيز جزئيات المركب سريعا مع الوقت .

٣-الطور الثالث 3 nd phase :

وفيها يحدث انهيار بطيء فقط للمركب وبمعدل متقارب .

وفيما يلي بعض الأمثلة لمسارات هدم أفراد من مجموعات مختلفة من السموم :

**١-مجموعة السموم الهيدروكربونية العضوية الكلورونية :**

حيث تكون أهم خطورة للتمثيل الميكروبي فيها الاختزال من خلال إزالة الكلور (Red . dechlorination) أو الأكسدة خاصة بعد ذلك ، شكل رقم (٢٧-٦)

أو قد يكون التمثيل في صورة عملية دبهيدروكلورة (Dehydrochlorination) في صورة جزيئي كلوريد هيدروجين :

شكل رقم (٢٧-٦) : مسار هدم مركب ددت ميكروبيا

٢-مجموعة السيكلودايينات (Cyclodienes) :

وهي مجموعة من السموم الثابتة جدا (High Stability) ولقد قام (Matsumura) بعزل ١٥ نوع من البكتريا من ٦٠٠ بيئة بكترية من التربة قادرة على تحليلها ، شكل رقم (٢٧-٧) .



شكل رقم (٢٧-٧) : مسارات هدم مركب الألدرين بيولوجيا

٣-مسارات هدم لمجموعة السموم الفوسفورية العضوية :

حيث الآلية الشائعة لهدمها ميكروبيا هي عملية التحليل المائي بإنزيمات الاستيريز (Esterases) ، شكل رقم (٢٧-٨) حيث تنتشر هذه الكائنات الحية الحاملة لهذا الإنزيم خاصة بعد موتها وانفراده منها :



شكل رقم (٢٧-٨) : مسار هدم مركب الباراثيون ميكروبيا

في حين تكون الآلية الشائعة لهدم مثل هــذه المركبـــــات بالحيوانـــات الراقية( Higher animals ) هي الأكسدة والتي غالبا ما تتـــم بنظـــام الأكســـدة ذو الوظيفة المختلطة(Mixed Function Oxidase : MFO) وهنا يكون المركـــب ســـهل المنال بعمليات التحلل المائية ، شكل رقم (٢٧-٩).

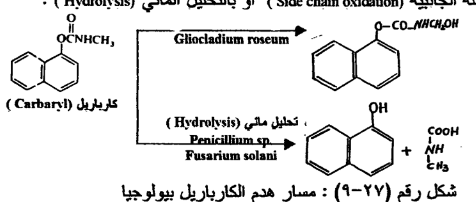
$(C_2H_5)_2P^+(S)$-O ⟨O⟩NO2
(Parathion) باراثيون

$(C_2H_5)_2P^+(O)$-S ⟨O⟩NO2
(Paraoxon) باراكسون

<u>شكل رقم (٢٧-٩)</u> : مسار هدم مركب الباراثيون بالحيوانات الراقية بإنزيمات الأكسدة ذات الوظيفة المختلطة

٤-هدم السموم الكرباماتية العضوية :

حيث يكون مسار الهدم الأساسي لمركب الكاربـــاريل بأكســـدة كـــبريت السلسلة الجانبية (Side chain oxidation ) أو بالتحليل المائي (Hydrolysis ) :




<u>شكل رقم (٢٧-٩)</u> : مسار هدم الكارباريل بيولوجيا

٥-هدم مركبات اليوريا السامة :

حيث تنهار مركبات الفينيل يوريا ميكروبيا خاصة في الترب الفقيرة في المادة العضوية حيث تبقي جزئيات هذه المواد بدون امتصاص وذلك من خلال تفاعل تحليل مائي بإزالة مجموعة الكيل ، شكل رقم (٢٧-١٠) :

إزالة الالكيل المعلق على ذرة النتروجين
(N_ Dealkylation)
*Rizoctonia soloni*
*Aspergillus niger*
*Aspergillus fumigatus*
*Pseudomonas striata*

$N-CO-N-(CH_3)_2$ → $NH-CO-NH_2$

داى ميثيل فينيل يوريا — فينيل يوريا

شكل رقم (٢٧-١١) : مسار هدم مركب داى ميثيل فينيل يوريا .

٦- هدم مجموعة التراي آزينات :

مثل السيمازين والأترازين والبروبازين والمونيورون وتمتاز بطول فترة بقاء متبقياتها في التربة وحتى ١٨ شهر ويكون مسار الهدم الرئيسي بها من خلال إزالة مجموعة إيثيل المتعلقة بذرة النيتروجين (N- Dealkylation)

إزالة الالكيل المعلق على ذرة النتروجين
(N Dealkylation)
*(Aspergillus fumigatus)*

سيمازين (Simazine) → ٣-كلورو-٤-أمينو-٥-تراى أزين → ٤،٢-داى هيدروكسي -٦-أمينو-٥- تراى أزين ( اميليد : Ammelide )

شكل رقم (٢٧-١٢) : مسار هدم مجموعة التراى أزينات .

٧-هدم الكلورفينولات والنيتروكلورفينولات :

يتم هدم الكلورفينولات والنيتروكلورفينولات من خــلال تفــاعل إضافــة لمجموعة ميثيل ( عملية ميثلة : Methylation ) كما في مركب (Pcb) أو مــــن خلال الاختزال بالنسبة للمجموعة الثانية ، شكل رقم (٢٧-١٣) :

(Methylation) عملية ميثلة

Trichoderma virgatum

Pcb

(Reduction) عملية

Aspergillus niger

٨-هدم الأمينات الآروماتية :

حيث يتم هدم الأمينات الآروماتية من خلال عملية أستله حيث تســـتبدل ذرة هيدروجين مجموعة الأمين بمجموعة أسيتيل (CO-CH3- ) ، شـــكل رقـــم (٢٧-١٤):

Acetylation عملية استلة

Tolaromyces wortmanii
fusarium oxysporium

شكل رقم (٢٧-١٤) : مسار هدم الأمينات الآروماتية حيويا

٩- هدم النافنينات :

حيث يتم هدم المركبات الارومانيـــة النافنالينيـــة ميكروبيـــا مـــن خـــلال كسر الحلقة (Ring cleavage) كما بالمركب التالي وقد يتبع عملية الكسر عمليات أكسدة أو هيدروكسلة ، شكل رقم (٢٧-١٥):

O-CH3

(Ring cleavage) كسر الحلقة

O-CH3

HO

COOH

<u>شكل رقم (٢٧-١٥)</u> : مسار إنهيار النافثينات ميكروبيا

١٠- هدم الأحماض الأورماتية ميكروبيا :

حيث يتم هدم الأحماض الآروماتية ميكروبيا بإدخال مجاميع هيدروكســـيل للحلقة وذلك من خلال عملية هيدروكسله (Hydroxylation) حتى تنتهي عمليات الهدم بثاني أكسيد الكربون ، شكل رقم (٢٧-١٦) :

CH2-COOH

(Hydroxylation) عملية هيدروكسلة

Aspergillus niger
Penicillum chrysogenum

CH2-COOH

OH

OH

$CO_2$

O-CH2-COOH

Cl

Cl

OH

Cl

Cl

OH

Cl

OH

Cl

Cl

COOH

COOH

Cl

COOH

$H_2O + Cl^- + CO_2$

<u>شكل رقم (٢٧-١٦)</u> : مسار هدم الأحماض الآروماتية ميكروبيا

١١-هدم فينوكسي الكانوات ( Phenoxy alkanoate ) :

يتم هدم مركبات فينوكسي الكانوات وذلك من خـــلال مســـار عمليـــة

- هيدروكسله (Hydroxylation) ، شكل رقم (٢٧-١٧) :

O(CH2)n C-OH → أكسدة بالوضع بيتا (β-oxd.) → O(CH2)n-C-OH → هيدروكسلة Hydroxylation →

ETHER → (O) NADPH2

شكل رقم (٢٧-١٧) : مسار هدم مركبات فينوكسي الكانوات

## كيفية أخذ وإعداد وتجهيز واستخلاص وتنقية وتقدير عينة تربة ملوثة بجزئيات السموم

حيث يتم أخذ عينات التربة بأعماق مختلفة ( وغالبا ما تؤخذ ابتداء من عمق صفر-٥ أو ٥-١٠ أو ١٠-١٥ أو ١٥-٢٠ سم) حيث تؤخذ عدة عينات من كل عمق وتخلط جيدا وتكون عينة مركبة (Composite sample ) يتم نخلها للتخلص من الحصى ( منخل ١٨ مش) وتخزن تبعا لنوعية الجزئيات السامة بها لحين أخذ العينة النهائية منها (Final sample ) وبوزن لا يقل عن ٥٠ جم للتحليل كما يلي :

- تؤخذ عينة التربة وتفرد في صورة طبقة رقيقة (Thin layer ) على لوح زجاجي أو ورق ألومنيوم (Aluminum foil ) لمعادلة محتوى الرطوبة بالعينة بمثيلتها بالهواء الجوي لمدة يوم وليلة (Overnight ) .
- يؤخذ ١٠ جم من التربة وتوضع في كستبان سوكسلت (Thinmble ) ثم يضاف إليه ١٠ جم كبريتات صوديوم لا مائية وتخلط معها جيدا بقضيب زجاجي (Stirring rod ) فيلاحظ انسياب العينة بحرية وليست متكتلة (Lumpy) ثم توضع في مكانها بالجهاز .
- يضاف مخلوط المذيب ( أسيتون : هكسان ١:١ ) في القارورة السفلية المستديرة (Round bottom fleck ) بوحدة سوكسلت (Soxhelt ) مع إضافة قطع زجاج صغيرة لمنع الفوران ويوضع المذيب بكمية كافية بحيث يسمح بمليء أنبوبة الاستخلاص (Extraction tube ) لتعطي السيفون ، ثم يتم تثبيت باقي أجزاء وحدة سوكسلت وتثبت رأسيا في حمام مائي مزود بمتغير حراري للتحكم في درجة حرارة الماء والتي يجب أن تعطي ٦ دورات استخلاص كاملة في الساعة (٦سيفون/ساعة Six ☹ Complete Cycle / hr) والدورة الواحدة هي مليء أنبوبة الاستخلاص بالمذيب المتبخر من القارورة المستديرة السفلية حيث يتم تكثيفه بالمكثف وعندما يصل ارتفاعه بها إلى مستوى الأنبوبة (أ) يتم نزوله بالسيفون (Siphoning) مرة أخرى للقارورة السفلي فإذا كان معدل حدوث الدورة ( >٦ سيفون / ساعة) فإنه يجب تخفيض درجة حرارة الحمام المائي حتى لا يسخن المكثف سريعا ويسمح بتشريب الأبخرة دون تكثيفها والتي قد

تحمل معها متبقيات المركب المستخلص ، أما إذا كان المعدل منخفض ( <٦سيفون/ساعة) فترتفع درجة حرارة الحمام المائي وإلا فالعينة لا يحدث بها استخلاص كامل . ويترك الجهاز يستخلص لمدة ٨ ساعات ثم يرفع من الحمام ويبرد وتفكك أجزائه ويؤخذ الدورق المستدير بما فيها من سائل الاستخلاص .

- يتم تجميع (Assemble) وحدة كيودرنا دانيش ٢٥٠ ملل مزودة بأنبوبة بتركيز مدرجة ١٠ ملل ويوضع بداخلها ٣ مم زجاج مكسر لمنع الفوران وينقل إليها المستخلص باستخدام ثلاث دفعات للغسيل بقدر ١٠ ملل مخلوط أسيتون : هكسان (١:١) ثم يركب عليها عمود سيندر ذو ثلاث كرات وتوضع في حمام مائي يغلي لتركيز المستخلص حتى ٥ ملل ( بعد التبريد ) ويراعى عدم التبخير لأكثر من ذلك حتى لا يزيد الفقد في مكونات العينة ، كذلك يراعى هز الوحدة من آن لأخر حتى لا يحدث تسخين زائد (Superheating) فيقذف بالمذيب خارج عمود سيندر دفعة واحدة وهذا أيضا يؤدي لفقد في مكونات المتخلصة .
- يتم التنقية بعمود الفلوروسيل [ من الخطوة رقم ٤-٩ ] ويم الحقن في جهاز الكروماتوجرافي الغازي مقارنة بمعدل الاسترجاع ، جدول رقم (٢٧-٣) .

* ويلاحظ :

- في حالة احتواء المركب على ذرة كبريت فإنها تزاح مع مخلوط الإزاحة ٦ % داى إيثيل إيثر في البترول إيثر وتزال من خلال إضافة ٢/١ جم رقائق نحاس لامعة (Shing) ( أما إذا كانت غير لامعة Ternited )تنقع في حمض نيتريك وهيدروكلوريك لدقائق ثم ترفع وتغسل بالماء المقطر وتجفف ثم تثبت باقي أجزاء وحدة الكيورنا دانيش بعمود سيندر المطور الدقيق وتوضع بحمام مائي للغليان حتى نجد أن الغلالة النحاسية أسود لونها لتكوين كبريتيد النحاس (Copper Sulfide) وهذا دليل لإزالة الكبريت وتكرر العملية السابقة إذا ما وجب ذلك . ثم ينقل المستخلص كميا لأنبوبة تركيز مدرجة مرة أخرى باستخدام نفس المذيب ولكن بدورة غلالة النحاس ويتم غسل الأنبوبة والغلالة بالبترول إثير ثلاث مرات ويجمع مذيب الغسيل بالأنبوبة الجديدة ثم يتم تركيزها للحجم المطلوب .

جدول رقم (٢٧-٣) : % لمعدل الاسترجاع لعدة مركبات تم استخلاصها وتنقيتها قبل وبعد التعريض للنحاس لإزالة الكبريت

| المركب | % لمعدل الاسترجاع قبل التعرض للنحاس | % لمعدل الاسترجاع بعد التعرض للنحاس |
|---|---|---|
| لندين | ٨٥,٣٠ ± ٥,٤٥ | ٩٤,٨٠ |
| هبتا كلور | ٨٧,٨٠ ± ٩,٤٥ | ٩٦,٦٠ |
| بارا,بارا – ددا (P,P DDE) | ٣٨,١٠ ± ٦,٣٥ | ٩٠-١٠٢ |
| ديلدرين | ٨٨,٣٠ ± ٦,٢١ | ٩٤,٦٠ |
| بارا,بارا – ددد (P,P DDD) | ٩١,٢٠ ± ٦,٨٩ | – |
| بارا,بارا – ددت (P,P DDT) | ٩٤,٢٠ ± ٨,٩٢ | ٨٥,١٠ |
| بنزين هكساكلوريد | – | ٩٨,١٠ |
| هبتاكلور | – | ٥,٤٠ |
| إدرين | – | ٨٩,٣٠ |
| بارا,بارا – ددت (PP- DDE) | – | ٨٥,١٠ |
| كلوروبنزيلات | – | صفر |
| أروكلور ( ١٢٥٤) | – | ١٠٤,٣٠ |
| مالاثيون | – | صفر |
| ديازينون | – | صفر |
| باراثيون | – | صفر |
| اثيون | – | صفر |

أخذ وإعداد وتجهيز واستخلاص وتنقية عينة رسوبية (Sediment ) :

تؤخذ العينات الرسوبية السطحية الرملية (Sandy sediment ) بوحدة ( Ekman dredge) فهي تماثل لشكل الكراكة ( Steam shovel ) فهي مغرفة ثقيلة ( Scoap) تربط بحبل وتسقط بالماء وعندما تصطدم المغرفة تحفر بسطح الرمال المترسبة في قاع النهر أو البحر بواسطة فكها (Jaw) بالطبقة السطحية وهنا يتم سحب الحبل فيقفل الفك بعد أن يكون جمع بداخلة العينة والتي تختلف حجمها تبعا لحجم المغرفة (٥٠٠ - ١٠٠٠ حم ) وتؤخذ العينات من مواقع مختلفة بالموقع موضع البحث وتخلط ليتسنى تماثلها .

أما العينات بالطبقة المترسبة Loamy ( Mucky Sediment) وهي أصعب من الأولى خاصة تبعا لعمق النهر أو البحر أو الماء الموجود حيث أنه من المحتمل أن يضطر للحفر تحت هذا العمق السطحي لأخذ العينة وفي حالة عمق المياه الكبير فمن الضروري أن يتم هنا الغطس (Dive ) لأخذ العينة وتؤخذ معدة لأخذها تسمى (Peterson dregde ) وهي تماثل الأولى كثيرا ويختلف شكلها وسمكها باختلاف حجمها ( ٥٠٠-١٠٠٠ جم ) .

ويتم تجهيز هذه العينات بأنواعها السابقة بصرف (Drain ) محتواها المائي وتترك العينة لفترة حتى يتجمع المحتوى المائي على سطحها العلوي فيسكب وتكمل باقي خطوات التحليل كما سبق .



# الباب الثامن والعشرون

# الكتلة الحية
# والسموم والملوثات البيئية

**الكتلة الحية والسموم والملوثات البيئية :**

يؤدى تلوث الهواء الجوى أو المياه بأنواعها من أنهار وبحيرات عذبة أو بحار ومحيطات وبحيرات مالحة أو تربة/ترسبات (Soil/Sediments) كمكونات للنظام البيئي (Biota Component) إلي تلوث مكون الكتلة الحية (Biota) سواء كانت :

١-كتلة حية نباتية (Plant biota) :

وهى تمثل المجموع النباتي النامي سواء على التربة أو في المياه

١-١-كتلة حية نباتية أرضية : كالنباتات المختلفة والأشجار والمحاصيل الغذائية ونباتات الخضر والفواكه وبعض الفطريات النامية في وسط التربة الرطبة وهنا يكون مصدر تلوثها بالسموم من خلال الهواء الجوى المحيط بها والتربة الملوثة أو من مياه الري الملوثة.

١-٢-كتلة حية حيوانية (Animal biota) :

وهى تمثل المجموعة الحيوانية التي تعيش على سطح التربة أو في المياه.

**أولا :التلوث الكيميائي لمصادر الغذاء النباتية والحيوانية :**

أدي تلوث التربة كمكون له أهميته ودوره الهام من مكونات النظام البيئي إلى خلل في التوازن البيئي لم يستثنى أي من مكونات النظام البيئي فكانت نتيجته تدهور الكساء النباتي الطبيعي (Vegetation climax) بكثير من مناطق العالم مما أدي لانقراض العديد من النباتات البرية كمكون هام وضروري من عناصر توازن البيئة علاوة علي نقص العديد من المحاصيل النباتية كميا ونوعيا والتي مازال الخطر يهددها تدريجيا بالانقراض مع الوقت . فاليود ($I^{131}$) والملوث للهواء الجوى والمراعى والنباتات ينقل منها للأبقار بتغذيتها عليها ثم يفرز في حليبها ويتركز بالغدة الدرقية للإنسان المستهلك للألبان فيؤدى لحدوث سرطان بالحنجرة كذلك

كذلك الفلور والناجم من صناعة الألومنيوم والفوسفات يتركز بمناطق الأشجار والغابات الطبيعية المجاورة لهذه الصناعات ويتسبب في حرق أوراقها خاصة القمم النباتية وقد يؤدى لموتها حيث تتأثر النباتات والأشجار المستديمة الخضرة بها أكثر من متساقطة الأوراق فيقلل إنتاجها وموتها في النهاية فهو بمثابة تتدهور وانهيار كلى غير معكوس للجهاز البيئي .

كذلك تؤدى أكاسيد الكبريت الملوثة للهواء الجوى بالمناطق المحيطة بأماكن التصنيع والتعدين ومعامل تكرير البترول ومحطات توليد الكهرباء إلى حروق بأوراق النباتات وأشجار الغابات وغالبا ما يؤدى التلوث للهواء المحيط والتربة إلى زيادة قدرة النبات على امتصاص بعض العناصر كالحديد و المنجنيز والزنك و النحاس ثم تبدأ لها عملية إعادة توزيع (Redistribution) لها داخل أنسجة النبات فتزداد تركيزها بالساق وتقل بالأوراق .

كذلك تتراكم النترات بقمم النباتات خاصة في محاصيل العلف حيث يزداد امتصاص نبات الذرة للعناصر السابقة في وجود آثار نتيجة رش أي مبيد فاستخدام المبيدات له تأثير ضعيف في زيادة الامتصاص بل وجد أنه يقلل امتصاص أربعة عشر أيون آخر كذلك لوحظ تراكم النترات بقمم نبات بنجر السكر وبنسبة تصل إلى ٤,٥% فيؤدى إلى حالة تسمم.ولقد لوحظ أن وجود متبقيات للنترات تؤثر في مقدرة النبات على امتصاص الفوسفور وتوزيعه وحركته بأجزاء النبات وتداخل المتبقيات مع نواتج تمثيل الفوسفور وتكوين النيوكليوتيدات أثناء التنفس وإنتاج الطاقة وبناء البروتين.

ويجب الأخذ في الاعتبار أن زيادة محتوى التربة عن النترات لتلوثها يشجع أنواع معينة من البكتيريا على النمو والنشاط مما يؤدى لزيادة عددها فيزداد نشاطها في تحويل النترات ($NO^{3-}$) تتفاعل مع نواتج تحلل المحتوى العضوي في التربة (سواء أكانت مصدرها سمادي أو ملوثات

سامة كالمبيدات مثلا ) ويتكون نيتروز أميـن (Nitrose amine) المسـرطن (Carcinogenic) والتي يمكن وأن تنتقل بدورها خـلال السلسـلة الغذائيـة للحيوانات الراقية ومنها للإنسان بنهاية السلسلة الغذائية (Food chain ).

ولا يفوتنا التنويه بالنسبة للأسمدة المعدنية والتي دائما ما تحتوى علـى شوائب ضارة مهما بلغت نسبة نقاوتها وذلك أثناء تجـهيزها(Formulation) وهى في الغالب كما في حالة الأسمدة الفوسفاتية عناصر ثقيلة كالرصـاص والكادميوم و الزئبق والفلور والزرنيخ والتي تتراكم مع مـرور الوقـت و الاستخدام المتكرر حيث يتسرب بعضها بين مسام التربة (بيئة المحـاصيل والخضر والفواكه والتي تمثل المصدر الغذائي النباتي) وكمية منها تمتـص بالنباتات النامي في التربة وكمية منها تمتص بالكائنات الحية الدقيقـة فـي التربة والتي بموتها وتحللها بنهاية فترة حياتها تضاف هذه العناصر مـرة أخرى للتربة (بيئة مصادر الغذاء النباتية) وقد تتأقلم بعض الكائنات الحيـة على هذه العناصر وتتمكن من امتصاص كميات لا بأس منها أثناء تغذيتـها وباستمرار ذلك يزداد تراكمها حيويـا (Bioaccumulation) ويكمـن الخطـر عندما تكون هذه الكائنات إحدى مراحل السلسلة الغذائية فيزداد تركيزهـا أكثر بالأخيرة وهو ما يسمى بالتضخم الحيوي (Biomagnification) وكل من العمليتين تؤدى للتزايد المستمر لتركيزها خاصة مع الترقي فـي السلسـلة الغذائية أو الحيوانات الراقية ثم الإنسان في النهاية .

كذلك يؤدى زيادة مستوى تلوث التربة بالكبريت (آكاسيد الكـبريت) لانخفاض معدل الامتصاص الآزوتي . كذلك تـؤدي زيـادة امتصـاص المغنيسيوم في التربة الملوثة إلى امتصاص عنصر الكالسيوم مـن التربـة كذلك يؤدى تلوث التربة بالعناصر القاعدية لارتفاع قاعدية التربة خاصـة إذا ما كانت أراضي مستصلحة قاعدية في الأصل وهو بدوره مـا يـؤدى لانخفاض كفاءة المجموع الجذري في الاستفادة مـن العنـاصر الكـبرى والصغرى بامتصاصها وفي النهاية يقود لخلل في التوازن الطبيعـي فـي محتوى التربة من العناصر.

وثبت علميا تلوث المحاصيل والمنتجات الزراعية خاصة عن طريق أو مسار المعاملة المباشرة لها أثناء مرحلة وجودها بالحقل من خلال برامج مكافحة الآفات الزراعية وذلك بصرف النظر عن طريقة المعاملة أو عن طريق امتصاص النباتات لجزيئات المبيدات من التربة الملوثة بها أو بملامستها للهواء الملوث بها خاصة عقب المعاملة لانتشار القطرات الدقيقة في الهواء الجوي ( ولو أن هذه الطريقة تعتبر تلوث ثانويا حيث يكون التعرض (Exposure) لفترة محدودة دقائق وقد تمتد لساعات قليلة وعقب المعاملة فقط ) وهنا يجب ألا يفوتنا في هذا الصدد انتقال مثل هذه المتبقيات مع الرياح لمناطق مجاورة غير معاملة والتي للأسف حجم المشكلة الناجمة عنها لا يمكن قياسه بدقة .

كذلك كانت لمتبقيات الكيماويات الزراعية (Agrochemicals) خاصة مبيدات الآفات الزراعية (Pesticides ) فقد أدى استخدام مبيد الدالابون (Dalapon) وهو مبيد من مجموعة الأحماض الأليفاتية إلي تراكم كبير في المحتوى الفيتاميني بالسوق ونقصها بالأوراق مع نقص في محتوي الريبوفلافين و الثيامين والنيكوتين بالأوراق وزيادتها بالسوق . كذلك حدوث تداخل في تمثيل حمض البانتوثينيك (Pantothenic acid ) . في حين أدى استخدام مبيد الحشائش (Herbicides) والمسمى بالجليفوسات (Glyphosate) لزيادة في المحتوى النيتروجيني الكلي بالحبوب وزيادة نسبة تخليق بعض الأحماض الأمينية لبروتين بالساق مع نقصه في الأوراق و الجذور في نفس الوقت أدت لتثبيط تخليق الأحماض الأمينية الآروماتية حيث أن مجموعة ن – فوسفونوميثيل جليسين يثبط تخليقها الحيوي فلوحظ بعد المعاملة بستة ساعات زيادة المحتوى الكلى للأحماض الأمينية والمحتوى النيتروجيني والذي يعزى لارتفاع الإيثيان والأمونيا الناجمة عن تمثيله . أما بالنسبة لمخزون السكريات و الكربوهيدرات فتنخفض وينخفض معدل التحلل المائي للسكريات المتعددة حيث تؤدى متبقياته لضعف عملية البناء الضوئي في نبات الفول وتثبيط تفاعل هيل ( Hill reaction ) بالكوربلاستيدات أثناء عملية التمثيل الضوئي لإنتاج الطاقة المدعمة لعملية الفسفرة .

وفي دراسة أخرى وجد أن معاملة فول الصويـــا بمركــب ٤,٢-أدى لنقص في امتصاص عنصر الفوسفور بينما لوحظ زيادة امتصاص ونمـــو نبات الفول (White bean) من حيث زيادة الفوسفور في الجذور مع هبـــوط حاد لقيمته في الأوراق مع زيادة الأحماض النووية والـــبروتين و حمــض الريبونيوكليك (RNA) لأنسجة السوق في الخيار . أيضا تؤثـــر متبقيـــات مجموعة مركبات الفينوكسى بتداخلها مع الهرمونات حيــث تتداخــل مــع مواقع تفاعل الأكسجين الذى يمثل داخل النبات مؤدية لخلل فـــي الاتـــزان الهرمونى فيؤدى بدوره لحدوث نموات شاذة في نفس الوقت فـــإن الخلـــل الناجم عنها في العمليات البيولوجية يسرع من شيخوخة النبات لقصور فـــي وظائف المجموع الخضري الفسيولوجية . أما بالنســبة لبقايـــا الأحمـــاض الأليفاتية مثل مركب (TCA) فتؤدي إلى ترسب البروتين عنـــد تركـــيزات منخفضة . كما تؤدى بقايا مركب TCA والدلابون لتأثير على معدل تخليـق الدهـــون في حين ترتبط بقايـــا مركبـــات الأترازيـــن (Atrazines) بحمض الجلوثاثيون في نبات الســـورجم برابطـــة كـــبريت حيــث يعمــل إنزيــم الكاربوكسى ببتيديز كعامل مساعد لتكوين الارتباطات ثنائية الببتيديد.

أما بقايا بعض المركبـــات الكرباماتيـــة كمجموعـــة الثيوكربامـــات والأميدات كالبروباكلور ( Propachlor ) والبروبانوميد (Propnamide) والــدى نيتروأنيلين ( Dinitro anilines ) بعد امتصاصـــها بـــالجذور أو الأجـــزاء الخضرية تؤثير علي الانقسام الخلوي ( المرستيمات الأولية).

ولقد أشارت تقارير منظمة الصحة العالمية بحـــدوث حـــالات التســمم التالية : ففي اليابان تسمم نحو ١٥٠٠ شخص ما منهم في أواخر الســتينات ٣٣٦ كذلك مات ١٠٠ شخص بالهند بالتسمم بالباراثيون بينما كان العـــدد في سوريا ٧٤ حالة تسمم بنفس المركب وفي أوائل السبعينات تسمم مـــا لا يقل عن ١٠٠ حالة في جواتيمالا والسلفادور كذلك حالات وفاة بالســعودية نتيجة التغذية على خبز ملوث لمعاملة القمح بالإندرين.

كذلك أدى تناول دقيق القمح والشعير والمعـــامل بالمركبـات الزئبقيـــة لتسمم ٥٠٠٠ حالة بالعرق مات منهم ٤٠٠ حالة عام ١٩٧٢ وفـــى عـــام ١٩٧٣أشارت لحدوث ٥٠٠,٠٠٠ حالة بلغت الوفيات خمسة آلاف حالـــة (١%) بسبب السمية الحادة دون الأخذ في الاعتبار حالات التسمم المزمن. وبلغت في عام ١٩٨٤ (٢٢,٥٠٠) حالة موت بسبب السمية الحـــادة فـــي دول العالم الثالث . وفي أواخر نفس العام ١٩٨٤أدى تسرب غاز ميثيـــل أيسوسيانات من مصنع يونيون كاربيد بمدينة بوبـــال بالـــهند إلـــى تســـمم ١٢,٠٠٠ شخص ووفاة ٢٥٠٠شخص وفي مصـــر بلـــغ عـــدد الوفيـــات المسجلة في الفترة من ١٩٦٦-١٩٧٧ من ٥١٠-٢٢٩٨ حالة تسمم ويرى البعض أنها أقل من الواقع والممكن حصره فهناك حوالي ٢ مليون حالـــة تسمم سنويا منها ٤٠ ألف حالة وفاة بسبب المبيدات ويمثل نسبة٧٥% منـــها بالدول النامية وحدها . كذلك أدى استخدام مبيـــد الفوســـفيل عـــام ١٩٧١ بمحافظة الغربية و في بلدة قطور إلى شلل عدد كبير من المواشي ومـــوت ١٣٠٠جاموسة وتسمم ٦ أشخاص وقد أدى نفس المركب لحوادث مماثلـــة عامي ١٩٧٣،١٩٧٤ بمحافظات الشرقية والدقهليه والفيوم والمنيـــا كذلـــك أدى رش مخلوط تمارون/جوثاثيون على القطن لتســـمم أكـــثر مـــن ١٠٠ شخص و موت ١٨ شخص على الأقل ذلك بخلاف الحالات التي تحـــدث دون تسجيل.

كذلك ما حدث في منطقة ميناماتا باليابان حيـــث تراكمـــت متبقيـــات الزئبق بالأسماك فأدى بحياة الآلاف من المواطنين طيلـــة عشـــرون عـــام نتيجة صرف مخلفات مصانع البلاستيك المحتوية علي الزئبق واســـتخدامها في ري الأرز .

كذلك لوحظ تحول جزيئات مركبات الكربامات إلي نواتج تمثيـــل ذات تأثير مسرطن : نيتروز أمين تمتص بالنباتات خاصة الزيتية منها كـــالخس أو السبانخ كما أنها ذات تأثير مسرطن خاصة عند تحويلها وتمثيلها بمعـــدة الحيوانات حيث الحموضة و أملاح النتريت وظـــهر هـــذا فـــي مركـــب بروبانيل والذي يتحول إلي آزوبنزين ذو أثر باقي طويل لطول فترة بقـــاءه و تأثيره الطفري .

وفي نتيجة لدراسة أجريت في السويد لتقييم مستوى متبقيات مركب الددت ومماكناته ( ددد : DDD ، ددأ : DDA ) في حليب الأبقار ولبن الأم المرضع ، جدول رقم (٢٨-١) والتي بناء عليها قام الأطباء بنصح الأمهات بعدم إرضاع أطفالهن مع العلم بأن اللبن هو الغذاء الأساسي والوحيد طيلة فترة الرضاعة مع الأخذ في الاعتبار ما أوصت به هيئة الصحة العالمية بضرورة عدم وجود أي متبقيات للمبيدات في الألبان المستخدمة في تغذية الأطفال حيث حد الآمان لها = صفر ويلاحظ وبصورة واضحة من الجدول مدي درجة تركز متبقيات المركب ومماكناته في لبن الأمهات .

جدول رقم (٢٨-١) : مستوى متبقيات مركب الددت ومماكناته في حليب الأبقار ولبن الأم :

| المركب | المستوى بحليب البقر (مللج/كج دهون) | المستوى بلبن الأمهات (مللج/كج دهون) | النسبة |
|---|---|---|---|
| مركب ددت | ٠,٠١ | ٠,١٩ | ١ :١٩ |
| مركب ددد | ٠,٠٢ | ٠,٢٩ | ١ :١٤,٥ |
| مركب ددأ | ٠,٠٣ | ١,٥١ | ١ :٥٠,٣٣ |

وربما يرجع حساسية الإنسان للتأثيرات السامة أكثر عما في حالة الفئران ما أوضحه العالم Brooks سنة ١٩٨٠ بأن الإنسان أقل الكائنات قدرة من حيث كفاءته وقدرته علي التخلص من السموم (Elimination) مقارنة بحيوانات التجارب خاصة عند تعرضه لمخاليط من متبقيات مثل هذه المركبات وهو يفسر ما نشرته هيئة الصحة العالمية (World Health Organization : WHO) بأن اكثر من ٧٠% من حالات إصابة الإنسان بالسرطان تعزى إلي تعرضه للملوثات في بيئته وغذائه .

ومن الأهمية بمكان في هذا الصدد التنويه للتأثير المتداخل (Interaction effect) السيئ لبقايا المبيدات والتي تراكمت بداخل الجسم والأدوية المستخدمة في علاج بعض المرضى حيث وجد أن تأثير مضادات الهستامين والستيرويدات ( الكورتيزون ) يقل تأثير فعلها مع تواجد المبيدات بالجسم . كذلك أدت وجود متبقيات لزيادة سمية الكوبرامانين و الباربيتيورات و الريزربين و بعض المهدئات الأخرى .

كذلك لوحظ أن متبقيات السموم الهيدروكربونية العضوية الكلورونية تنشط خمائر ميكروسومات الكبد والمختصة بأيض الأدوية فتسرع من أيض الهكسوباربيتال والأمينوبيرين والكلورمازين والوارفارين والفينيل بيوتازون كذلك لوحظت علاقة بين متبقيات الإندرين والديميثوات مع أدوية علاج مرضى السكر التجريبي مثل عقار الجليبيذ كلاميد (مشتقات سلفونيل يوريا) والميثورين (ثنائي الجوانين) والأنسولين حيث أدت تواجد متبقيات الإندرين والدايميثويت لإزالة مفعول الجليبيذ كلاميد المخفض للسكر بالدم ومع الأخذ في الاعتبار أن اضطراب مستوى السكر بالدم يعد عامل هام مسبب لأمراض القلب .

ومن المناقشة السريعة السابقة وجب تقدير مستوى التلوث بمكونات النظام البيئي(هواء-مياه-تربة/ترسبات) وكذلك مستوى التلوث بمصادر المواد الغذائية خاصة للكيماويات الزراعية والموصى باستخدامها سواء أكانت أسمدة زراعية ونواتج تحللها والعناصر الثقيلة التي تصاحب عملية إنتاجها (حيث يصاحب عملية إنتاج الأسمدة النيتروجينية مركب البيوريت ١% والنتريت كما يصاحب إنتاج الأسمدة الفوسفاتية عناصر ثقيلة مثل الكوبلت والرصاص والكادميوم والنيكل والزنك خاصة مع التزايد المستمر والمغالاة في استخدامها مع التوسع الرأسي والأفقي في الزراعة و بالأخص زراعة الأراضي الجديدة والصوب أو مبيدات آفات زراعية والموصي باستخدامها على فترات ممتدة بعد المعاملة ثم تقدير مستوياتها إن وجدت عند الحصاد للمحصول النباتي السابق معاملته خاصة مع المركبات ذات الأثر الباقي الطويل كذلك يجب دراسة الصفات الطبيعية والكيمائية للمنتج النباتي المعامل من حيث نوعية (Quality) وكمية

(Quantity)المنتج كذلك دراسة عن المكونات الحيوية الكيميائية لمكونات هذا المنتج من حيث تغيرها نوعيا وكميا . ثم يلي ذلك تقدير كمية المتبقيات المتناولة في الغذاء اليومي من الخضراوات والفواكه واللحوم و ومنتجات الألبان خاصة ما يؤكل منها طازجا ومن هنا وجب أيضا تقدير مستوى المتبقيات في الغذاء : العلف الحيواني (نباتي أخضر – علائق مجهزة).

ففي نتائج الدراسة التي أجراها المعمل المركزي للمبيدات في بني سويف والفيوم عام ١٩٨٥ و التي أشارت بوجود متبقيات لمبيدات هيدروكربونية عضوية مكلورة سبق إيقاف استخدامها بالعالم وبمصر منذ فترة طويلة إلا أن متبقيات لها مازالت للآن لكونها مركبات ذات أثر متبقي طويل (Long residual effect) مثل مركب الددت ومماثلاته ومماكناته كذلك سادس كلوريد البنزين والألدرين والديلدرين ومركب الهبتاكلور ومشتقة الأكسجيني هبتاكلور إيبوكسيد حيث تعدت كميات متبقياتها الحدود المسموح بها بتواجدها من قبل لجنة دستور الأغذية لمتبقيات المبيدات. وباستكمال نفس الدراسة عام ١٩٨٦ لوحظت زيادة في مستوى المتبقيات خاصة بالأسماك موضع الدراسة(بلطي-قرموط) وهو ما يشير من وجهة نظر المؤلف لحدوث ظاهرة تضخم حيوي (Biomagnification) وفي عام ١٩٨٧ تم تحليل لبن الأمهات حيث وجدت متبقيات لمركب بارا, بارا-ددت ومماثلاته بارا, بارا-ددا, وبمقارنة الكمية التي تناولها الأطفال الرضع من الأم خلال ثلاثة شهور وجد تزايد في كمية المتبقيات عن الحد المسموح به .

ومن أساسيات علم السموم فإن التأثيرات السامة (Toxic Effects) تكون دالة لتركيز المادة السامة والتي تعرض لها الكائن الحي المعرض بعد فترة زمنية (تتوقف علي قيمة التركيز المستخدم وطول فترة التعريض ومكان دخولها للجسم) وهذه التأثيرات السامة المزمنة قد يزول أثرها بخفض الجرعة أو بعد العلاج وهو ما يختلف عن التأثيرات السامة المزمنة (Chronic effects) والمؤدية لتأثيرات غير عكسية لكونها سمية خلوية سيتولوجية (Cytological Poisoning) نتيجة حدوث خلل في تركيب ووظيفة

حمض الديزوكسي نيوكليك (DNA) وما يرتبط به من جزيئات حيوية وهـو ما يؤثر بدوره على نمط ومعدل الانقسام الخلوي وهو ما يـؤدى لتكويـن أول خلية سرطانية تنقسم بدورها وباستمرار محدثه الـورم السـرطاني أو أحداث طفرة وراثية أو تشوه للأجنة خاصة وإذا علمنا أن جسـم الإنسـان يحتوي على مائة تريليون خلية و أن كل كروموسوم به مائة ألـف جيـن وكل جين يتكون من عديد من الأحماض النووية هذا وبجانب مـا يجـب أخذه في الاعتبار بأن بكل وزن جزيئي حقيقي للمركـب ٦,٢ x ١٠ [٢٣] جزيئي وهو ما يشير لتضاعف السمية الخلوية وهو ما يفسر اتساع انتشـار الإصابة بالحالات السرطانية والتشوهات المختلفة ومن هنا وجـب علينـا طرح السؤال التالي هل هناك تركيز آمن يسمح به وهو ما يرتبط بمقـاييس السمية اللازمة لحساب التركيزات المسموح بها في مكونات النظام البيئـي والت يفترض لحسابها وجود تركيـز لا يحـدث عنـه أي تأثيـرات سامـه ملحوظـة (No Observable Adverse Effect : NOEL) وإذا ما أخذنا فـي اعتبارنا في المقام الأول اختلاف وتفاوت درجة الحساسـية بيـن أفـراد الجنس واختلافها وتنوعها بين الذكور والإناث ولإمكـان اسـتخدام هـذه النتائج وتطبيقها على الإنسان فإن قيـم التركـيزات التـي لا تحـدث أي تأثيرات سامة ملاحظة تقسم علي معامل الأمان ( Safety factor ) لمراعـاة هذا التفاوت في درجة الحساسية والاستجابة . وإذا ما أخذنا الاعتبار أيضـا القوانين التي سنت من قبل الـهيئات الدوليـة كمنظمـة التلـوث البيئـي (Environmental Pollution Agency : EPA) ومنظمة الأغذية والعقـاقير (Food and Drug Agency : FDA) والتي تنظم مواصفات المواد الغذائية وعدم قبـول المخاطرة بالسماح بوجود أية متبقيات لمادة مشتبه في سميتها الخلوية . في جانب ذلك نادت بعض الـهيئات ذات الطـابع بقبـول فكـرة موازنـة المخاطرة أمـام الفائـدة (Risk / benefit analysis) فإذا جاز قبول المخـاطرة موازنة بترجيح الفوائد فإنه لا يجوز بـأي حـال مـن الأحـوال بقبـول المخاطرة حتى ولو كانت لا تزيد عن واحد فـي المليـون لأن التـأثيرات السامة غير عكسية يتعذر شفائها فلا أحد يستطيع تحمـل مسـئولية قتـل شخص / مليون شخص خاصة إذا ما أخذنا في الاعتبار تقريـر منظمـة

التلوث البيئي بأن الإنسان أكثر حساسية في استجابته للتأثيرات السامة عن الفئران الصغيرة البيضاء (Mice) بمقدار ستون ضعف وعن الكبيرة (Rats) بمائة ضعف وسبعمائة ضعف عن الهامسترا بالإضافة إلى ذلك فشل الفئران في إظهار كثير من أعراض السمية السرطانية وتشوه الأجنة كما حدث بالدواء ثاليدوميد والذي جرب لعديد من السنوات قبل استخدامه مع الأمهات الحوامل لتحسين الحمل والولادة ثم ظهر بعد ذلك تشوه لآلاف الأطفال من الأمهات التي استخدمته بينما لم يظهر مطلقا على الفئران .

كذلك يؤدي تلوث المسطحاتً المائية والبحيرات مباشرة أو بملامستها لهواء جوي ملوث إلى زيادة مضطرده في نمو الطحالب المائية (ظاهرة Eutrophisation) لتنشيط نموها وتكاثرها ثم موت إعداد هائلة منها فترسبها وتعفنها وتكون النتيجة نقص نسبة الأكسيجين الذائب والتي تحتاجها الكائنات الحية الأخرى بالسلسلة الغذائية فتختفي بعض أنواع من الأسماك إن لم يكن معظمها . فلا يوجد أي نظام بيئي لا يوجد به جزيئي غير قابل للتفكك حيث تتحول بقايا الكائنات الحية وبقايا فضلاتها لمركبات معدنية تستفيد منها كائنات أخرى وهكذا تتابع دورة الحياة لكل كائن وبالتالي السلاسل الغذائية في الأنظمة البيئية ولكن بعض الملوثات الصناعية لا تخضع لعملية التفكك الطبيعي وهو ما يؤدي تدريجيا لتراكمها الحيوي (Bio accumulation) في البيئة وتحل محل أخري ضرورية في هذه الحلقات الحيوية بالحلقات الحيوية بالأجهزة البيئية بل أن بعضها قد يدخل ويتداخل مع أجهزة أجسام الكائنات الحية وتسبب لها وللجهاز البيئي الداخلة فيه خللا تركيبيا فمعظم مناطق العالم الجافة القاحلة اليوم كانت في السابق مساحات مغطاة بالأغطية النباتية وهو ما يشير لأهمية التدابير الواجب اتخاذها وبأسلوب علمي لوقف أي خلل بالأجهزة البيئية.

مما سبق يتضح أن مصادر الغذاء الأولية سواء أكانت نباتية (المحاصيل المختلفة والمستخدمة في الغذاء الآدمي أو الحيواني "علف أخضر أو مصنع") أو حيوانية فإنها تتعرض لعملية التلوث خلال مراحل تكوينها و إنتاجها الأولي . وبالنسبة لمصادر الغذاء النباتية فيتم تلوثها خلال مراحل إنتاجها المختلفة بدأ من وجودها بالحقل ( حيث يحتمل

زراعتها في تربة ملوثة أو استخدام مياه ملوثة في ريها أو هبطت عليها أمطار حمضية أو نامية في بيئة هوائها المحيط ملوث) ثم نقلها من الحقل بعد حصادها أو جمعها إلى مكان تجهيزها وإعدادها وتعبئتها أو تصنيعها ثم تعبئتها . وفي نفس الوقت نجد أن تغذية حيوانات المزرعة على بقايا هذه المحاصيل ( قش القمح والشعير والأرز .....) والتي تحمل متبقيات سواء من الكيماويات الزراعية (أسمدة أو مبيدات ) أو من عناصر ثقيلة ملوثة للتربة أو لمياه الري أو مياه الأمطار الحامضية أو أسمدة معدنية خاصة والتي تتميز بدرجة ثبات عالية حيث وجدت هذه المتبقيات في حليب المواشي والأبقار والغنم ويتجلي ضرر ذلك أكثر عندما يرضع من الحليب صغارهن . كذلك ما حدث بعد قيام الصيادين بالصيد الجائر للضفادع بهدف المزيد من الربح (ببيعها لمصنع إعداد وتجهيز وتعليب الضفادع وتصديرها لدول أوربا في بنجلادش ) فأدي لخلل طبيعي في التوازن البيئي للمياه فنتج عن ذلك انتشار كثيف للحشرات والتي كانت تتغذى عليها الضفادع فاضطرتهم لاستخدام المبيدات والتي ظهرت بقاياها وبتركيز عالي في محصول الأرز .

كذلك فقد انتشرت في جمهورية مصر العربية في الآونة الأخيرة الزراعات المحمية كالصوب والأنفاق والتي يتم فيها زراعة الخضراوات في غير ميعادها حيث ترتفع درجة الرطوبة والحرارة داخلها وهي عوامل بيئية مناسبة لنمو الحشرات والأمراض النباتية المختلفة مما يستدعي معه استخدام مكثف للمبيدات والمغذيات الورقية والتسميد الكيميائي بهدف زيادة الإنتاج والربح الوفير دون مراعاة لنوعية هذا الإنتاج الذي ترتفع به نسبة المتبقيات السامة و هو ما يتمشي مع قاعدة "أطعمني اليوم و أغثني غدا" .

ويظهر التأثير السام لمتبقيات المبيدات خاصة بالأشخاص ذوي السمنة ( حيث تحتوي الأنسجة الدهنية Addipose tissues و التي تمثل نسبتها ١٨ – ٢٠% وزنا على نسبة عالية منها خاصة نتيجة أكل الخضراوات والفواكه الطازجة ) وعند الرغبة في علاج السمنة ومحاولاتهم إنقاص الوزن بحرق الدهون تنفرد هذه المتبقيات وتظهر أعراضها (و هو ما يحدث تماما عند

معاملة حيوانات التجارب المخزن في أنسجتها الدهنية بقايا سموم ) بـالحقن بانزيم الليبيز .

كذلك تهافت بعض مسؤلي الدول السماح بدفن المخلفـات والنفايـات النووية في بلادهم نظير مبالغ طائلة وتناسو أنهم يورثون أجيـال قادمـة غذاء ليس ملوث كيميائيا فقط (أسمدة كيميائية وعناصر ومبيـدات) ولكـن أيضا بملوثات إشعاعية وما تعكسه من تأثيرات غير عكسية . هذا بجـانب إذا ما أخذنا في اعتبارنا في هذا الصدد التأثيرات العكسية والغير عكسـية المختلفة علي وظائف أعضاء الجسم خاصة الكبد ( التهاب كبدي – تليـف كبدي –تتكرز في خلايا الكبد – سرطان كبدي ) والكلي(التهاب كلوي حـاد – احتباس البول....) والجهاز العصبي (ردود الفعل – العجـز الذهنـي – التوافق العضلي والحركي – فقد الذاكرة –الأرق) وتأثيرها علـي الجـهاز التناسلي خاصة الرحم بالإناث خاصة عندما تخزن في أنسـجة الأعضـاء الجنسية والتي قد تؤدي إلى اضمحلال وضمور في الخصية وضعف نشاط الحيوانات المنوية ( لتنفس الأدينوسين تراي فوسفات ) وهو ما عضدد مـع طياري طائرات رش المبيدات الزراعية كما أن لبعضـها القـدرة علـي إحداث تغيرات كروموسومية كذلك سرطان الجلد والذي يظـهر بوضـوح بين العاملين بمصانع صهر النحاس ومسابك القصدير والتي تحتوي علـي أدخنة الزرنيخ ( مقاطعة ويلز ببريطانيا ) حيث يعد سرطان الجلد مـرض متوطن بين سكان مقاطعة كوردوبا بالأرجنتين لارتفاع نسبة الزرنيخ فـي المياه كذلك تأثيرات بقايا المبيدات علي سرطان الدم وأنيميا النخاع والتـي زادت حالات ظهورها كثيرا عقب استخدام المبيدات علي المستوي العالمي

**ثانيا : التلوث البكتيري لمصادر الغذاء :**

يؤدي تلوث المصادر الغذائيـة بالبكتيريـا (Bacterial contamination) لإصابة الإنسان المتغذي عليه بالعديد من الأمراض(كالكوليرا والتيفـود و الدوسنتاريا) كتلوث وبائي (Infective) لتلوثه ببكتيريا ممرضـة أو يكـون تلوث بكتيري سمي من خلال سموم تفرزها البكتيريا .

- ويكثر وجود بكتيريـا السالمونيلا (*Salmomella typhimurium*) بـالغذاء حيث يكثر وجودها في البيض وأمعـاء الطيـور ولحـوم الدواجـن والحيوانات الفقارية كذلك منتجات الألبـان واللحـوم وجـوز الـهند وبوصولها لأمعاء الإنسان تتكاثر وتفرز سموم معدية وتظهر تأثيراتـها السامة في صورة إسهال وقيئ وحمي وغثيان خاصة عنـد الأطفـال فتؤدي بجانب ذلك إلى الجفاف. ويمكن الكشف عنـها بعمـل مسـحة بكتيرية للغذاء (Bacterial food Smear) بصبغة جرام كما يمكن عزلـها بأخذ عينة من الغذاء الملوث و توضع فـي محلـول رنجـر (Ringer solution) ثم يعمل منها مزارع خطية علي بيئة آجار مغذي (S-S Agar) وتحضن لمدة ٢٤ساعة ثم تفحص المستعمرات .

- تلوث بكتيري للمواد الغذائية ومصدرها العاملين بالمطـاعم فتصـل نسبة حملها بالأفراد حوالي ٤٠% وتنتشر في الأنف والحنجرة والأيـدي وهي بكتيريا مكورة عنقودية ( *Staphlo coccus acures* ) وتسـبب إسـهال والأم معدية وانخفاض في درجة الحرارة ويكـون أثرهـا أكـبر علـي الأطفال لحدوث جفاف بهم ويكشف عنها بعمل تحقيق للغذاء الملوث بـها ثم يلقح علي آجار دم (Blood agar) وتحضن لمدة ٤٨ ساعة/٣٧°م حيـث تفحص مقدرتها علي تكسير كرات الدم الحمراء (Haemolysis) .

- مواد غذائية ملوثة بكتيريا مثل Clostridium botulinum وهي أخطـر الملوثات البكتيرية للمواد الغذائية المعلبة (لاهوائية) حيث تفـرز سـم فعال يؤثر على الجهاز العصبي وتظهر تأثيراتها السامة فـي صـورة قيىء أو إسهال وصداع واضطراب رؤية وصعوبة البلع والمضغ ثـم شلل بالجهاز التنفسي والوفاة . ويكثر هذا النوع في المعلبات الغذائيـة ذات تركيز أيون الهيدروجين العالي كمعلبات الفاصوليـا الخضـراء والزيتون وللتأكد من وجودها يزرع جزء من العبوة الملوثة مع آجـار الدم أو آجار بروتين اللحم في الأطباق وتحضـن / سـم٣/٣٧ °م ثـم تفحص فإن وجدت يتم عمل مسحة بكترية من مسـتعمراتها وتصبـغ

بجرام للتأكد من وجودها حينئذ يتم الكشف عن السموم التي تفرز بعمل مستخلص مائي لعبوة ملوثة بمحلول فسيولوجي معقم ثم يطرد مركزيا ويرشح ويختبر المترشح بحيوانات التجارب ( فئران - خنازير غنيا) بالتغذية أو الحقن جدول رقم (٢٨-٢) .

- أما بالنسبة للتأكد من تلوث الألبان فيتم من خلال العد البكتيري للمستعمرات في بيئة غذائية معقمة فإذا كان عددها كبير دل على شدة التلوث وهنا يتم عمل عدة تخفيفات ( باستخدام محلول ٠,١% ببتون ويؤخذ ١ ملل من كل تخفيف وينشر في طبق يحضن / ٤٨ ساعة/ ٣٧ م بعدها تعد المستعمرات وتضرب في مقلوب التخفيف أو باختزال صبغة أزرق المثيلين (Methylene blue reductase) حيث تتوقف شدة التلوث على درجة اللون الناتج أو باستخدام اختبار (Ressazrine ) اللوني وهو أسرع من السابق .

**ثالثا : التلوث الفطري للمصادر الغذائية :**

يؤدي تلوث المصادر الغذائية المختلفة بالفطريات وتحت ظروف مثلي إلي تمكنها من إفراز سموم تضر بالصحة العامة للإنسان والحيوان أو قد يؤدي وجودها إلي ضياع القيمة الغذائية لهذا الغذاء . ففطر الأسبرجلس (Aspergillus ) والبنسليوم ( Penicillium ) والفيوزاريوم ( Fusarium) من أكبر الفطريات الملوثة للمصادر الغذائية المختلفة وأكثرها إفرازا للسموم حيث يفرز فطر :

أ- الأسبرجلس من النوع :

*Aspergillus flavustoxin* *Aspergillus flavus* *Aspergillus parasticus*

سموم الأفلاتوكسين (Aflatoxin ) ذات التأثيرات السامة المسرطنة والمشوهة والمطفرة وهي تؤدي لسرطان الكبد والمعدة والرئتين والغدة الدمعية حيث تعد المواد الغذائية الداخل في تركيبها الأرز وكذلك البندق واللوز وعين الجمل بيئات جيدة لها ويجب الأخذ في الاعتبار أنه عند تناول حيوانات المزرعة خاصة الطيور ( الدواجن ) فإنها تفرز هذه السموم في منتجاتها ( لحوم - ألبان - بيض ) .

جدول رقم (٢٨-٢) : أنواع البكتريا الملوثة لمصادر الغذاء المختلفة .

| البكتريا | لحوم حمراء | لحوم بيضاء | أسماك | ألبان | أرز | سلطة خضراء |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Salmonella Shigella* | + | + | + | + | + | + |
| *Coliform bactcria* (مياه مجاري) | + | + | + | + | + | + |
| *Staphylo coccus aureus* | – | – | + | + | – | – |
| *Clostriduim perfrings* | + | + | – | – | – | – |
| *Vibrio parahaemolytic* | – | – | + | – | – | – |
| *Bacillus cereus* | – | – | – | – | + | – |

ب- يفرز فطــر الاسبرجلس مــن النـــوع *Aspergillus ochaceus* مـــادة سامـــة وهـــي (Ochratoxin) حيث تؤثر على الكبيات فتوقف عمل الكلية .

ج- أما المصادر الغذائية المخزنة أو القابلة للتخزين مثل الذرة والبطــاطس فتفرز (Trichoderma) نوع من السموم يسمى (Trichotheccenes) كذلك يفـــرز فطر الفيوزاريوم من النوع *F. roseum* سموم الزيرالينـــون (Zearalenone ) والذي يؤثر عل الهرمونات الجنسية وسميته حـــادة لحيوانـــات المزرعـــة المتغذية على حبوب ملوثة به كعلف لها .

د- أما فطر البنسيليوم من النوع (*P. Citreoviridin* ) فيفرز مادة سامة هي (Citreoviridin ) والتي تسبب الشلل الرعاش وفشـــل فـــي عمليـــة التنفـــس لتأثيرها على الجهاز العصبي في حين فطر البنسيليوم مـــن النـــوع ( *P. rubrum*) فيفرز المادة السامة (Robratoxin ) والتي تؤدي لـــنزيف معـــوي و احتقان بالطحال والكبد .

ويمكن الكشف على مستوى التلوث بـــالحبوب ( كمصـــدر غذائـــي ) بالافلاتوكسينات بأخذ ١٠٠جم من العينة ثم يضاف إليها ٢٠٠ملل إيثـــانول (٥٥%) و ١٠ سم ٣ هكسان ثم ٤ جم كلوريد صوديـــوم وتخلـــط جيـــدا

بالخلاط / ٣-٥ دقيقة ويؤخذ السائل الرائق بعد الطـــرد المركـــزي علـــى سرعة ٢٠٠٠ - ٤٠٠٠ لفة /دقيقة ثم الفصل في قمع فصل ويضاف لـــــها جم مماثل من الكلوروفورم ويذاب المتبقي في ٢ ملل كلوروفـــورم حيـــث تفصل بالتفرد اللوني الدقيق وتظهر بالاستخدام بالأشعة فوق بنفســـجية أو تنشيط العينة بعد تحديدها وتذاب بكحول ميثايل وتقاس على طول موجـــي ٢٠٠-٤٠٠ نانوميتر ويكون:

تركيز السموم بالعينة(ميكروجرام/سم٣ )=
[(شدة الامتصاص×الوزن الجزيئي)/(الامتصاص الجزيئي للأفلاتوكسين)]
× ١٠٠٠×عامل التصحيح

## إضافات الأغذية والملوثات :

تعد عملية إضافة الكيماويات للأغذية قديمة جدا بدءا من تعلم الإنســـان أول مرة حفظ اللحوم بوضع الملح عليها وخلال ذلك فطرق أخرى لحفـــظ الأغذية تم اختبارها واليوم فأكثر من ٢,٥٠٠ مادة تضاف للغذاء :

- لتحسين مظهرها وملمسها وصفات تخزينها .
- لإكسابها طعم ونكهة خاصة مميزة ( مثل أكاســـيد الأزوت وفـــوق أكسيد البترول وسيكلامات الصوديوم والأخيرة مادة تراكمية ثبت أنـــها مسرطنة وكانت تضاف للخبز) .
- أما المواد المسكرة أو المكيفة فتضاف لأغذية الأطفال وثبـــت أن لها تأثيرات خطيرة وقد يدمن عليها الأطفال كما أن بعضها يترســـب في عظام الأطفال .
- أو التلوين (لتكسبه لون مرغوب وقـــد ثبـــت حديثـــا أن بعضـــها مسرطن) .
- أو للحفظ (Preservatives add.) فهي غير ذات قيمـــة غذائيـــة ولكـــن استخدامها أساسا يكون كاستجابة لصناعة الأغذية لتغير نمط اســـتهلاك الغذاء والتي أخذت مكانها القرن الماضي خاصة وأن مستهلك مثل هذه

المواد لا يصنعوها بأنفسهم لغذائهم . فقد تضاف عند بعض مراحل التجهيز التجاري أو التجهيز المنزلي أو عند أي مرحلة من مراحل إنتاجه ومن هنا تصبح مختلطة تماما بالغذاء كنتيجة لعمليات الإنتاج وأصبحت إضافات الأغذية الآن أكثر تعقيدا حيث أظهر بعضها خطورة للإنسان والصحة العامة أما حمض الكبريتوز والبنزويك و الهيدروكسي بنزوات وحمض البروبيونيك والسوربيك والتي تضاف لمنع نمو وتكاثر الكائنات الدقيقة ( كالبكتريا والفطر) وإيقاف عمل إنزيماتها فهي أخطر المواد المضافة خاصة مع اللحوم والدواجن والألبان والمعلبات ولها تأثيرات سامة وخطيرة على الصحة العامة ولبعضها تأثير مسرطن كذلك فقد أدى استخدامها لظهور سلالات بكترية مقاومة للمضادات الحيوية كالسالمونيلا لذا أوصت إدارة الأغذية والعقاقير شروط قوية لاستخدامها لذا ففي العادة تضاف مركبات النترات أو النتريت للغذاء لحفظه(خاصة اللحوم) كمواد مضادة لنمو الجراثيم تمنع فسادها كما أنها تكسبها لون أحمر خاص مقبول و رائحة مميزة ولهذا تم وضع الحد المسموح بتواجده من النترات في مياه الشرب فزيادتها عن ١٠٠ مللجرام / لتر ماء شرب تجعله غير صالح للاستخدام حيث لا يجب وأن يبلغ نسبة النترات ٣,٦٥ مللج والنتريت ١٣٣ مللجم / كجم من وزن الجسم/ يوم عن طريق الشراب أو الغذاء . كما توجد في ملح الطعام المحتوي على شوائب نيتريت الصوديوم ( ٠,٦ جرام / ١٠٠ جرام ملح ) كذلك توجد في البيرة .

وتكمن خطورة النترات بتحولها تخمريا إلي أيون النتريت السام حيث أنه أيون غير ثابت وبالتالي نشاطه الكيميائي غير محدد وأثره واضح وقدرته على التفاعل والاتحاد مع العديد من المواد . كذلك تقوم البكتريا الموجودة في التجويف الفمي بتحويل جزء من النترات ( الملوثة للغذاء أو لمياه الشرب ) إلى نتريت هذا بجانب ما تحتويه المواد الغذائية المحفوظة ( المعلبات ) والأنسجة النباتية الخضراء حيث يتحول فيها النترات بفعل الإنزيم النباتي لنترات المختزل (Nitrate reductase ) مع العلم بأن هذا الإنزيم

لا يوجد بجسم الإنسان أو الحيوان . وكما سبق فأن أيون النتريت يغير من طبيعة الدم ويعوق وظيفته الأولية الرئيسية وهي نقل الأكسجين من الرئتين لجميع خلايا أنسجة أعضاء الجسم المختلفة فتؤدي لموت الكائن فيقوم بإعاقة عمل الإنزيمات التي تختزل الحديد بهيموجلوبين الدم من حالته الثلاثية إلى الحالة الثنائية فيبقي الهيموجلوبين محتوى على ذرة حديد ثلاثية التكافؤ ( ميثمو جلوبين Methemoglobin ) وهنا ترتفع نسبة الميثموجلوبين بالدم العادي من ٠,٨% إلى > ١٠ % حيث بلوغها ٢٠% تؤدي لاضطراب في عمليتي النبض والتنفس وتحدث الوفاة عند بلوغها ٧٠% . ومن الصعوبة وضع حد يومي للتركيز المسموح به لتناوله مع الغذاء اليومي فعلي سبيل المثال فيتامين (أ) المسموح به ٥٠٠٠ وحدة دولية إلا أن تعاطي كميات كبيرة من الكاروتينات الغنية به تؤدي لاصفرار الجلد كما أن الجرعة ١٨٠٠٠ وحدة تعد سامة للأجنة وهو ما يظهر عند أكل كميات كبيرة من الكبد أثناء الحمل .

كذلك تتلوث المواد الغذائية بالمبيدات المختلفة سواء عن طريق مباشر بإجراء عمليات المكافحة المختلفة للآفات عليها وهي في طورها النباتي بالحقل أو بطريق غير مباشر وتعد المبيدات الحشرية أكثرها تلويثا للمصادر الغذائية حتى في النباتات والكائنات البحرية ( سمك – قشريات) ولمتبقيات المبيدات في المصادر الغذائية تأثيرات مزمنة على الكبد والكلية والتشوهات كما لها تأثيرات مسرطنة . كذلك تخرج متبقيات هذه السموم ( مبيدات الآفات العضوية الكلورنية ) من أجسام الحيوانات المدرة للبن وإذا ما أخذنا في الاعتبار بأنه الغذاء الرئيسي للأطفال الرضع مع الأخذ في الاعتبار أنه في نفس الوقت أن الحد الآمن لها من الألبان هو صفر ولا يفوتنا هنا أن ننوه بأن عمليات البسترة ( تجهيز الألبان ) لم تخلص اللبن من متبقيات الددت في دهن اللبن الحيواني ( ٠,٥ جزء في المليون ) في حين كانت ٣,٢ جزء في المليون في دهن اللبن البشري . كذلك ثبت وجود العديد من متبقيات مبيد الددت والإندرين وغيرها في بيض الدجاج المغذي على عليقة ملوثة ، أيضا فالأطعمة المجهزة مع الدهون والمحتوية على اللحوم أو البيض بها كمية لا بأس بها من المخلفات خاصة ددت ، ددا

ولهذا يجب دراسة متبقياتها بالوجبات الجـــاهزة (Comptete prepared meals)
كذلك ثبت تلوث العديد من المصادر الغذائية الطازجـــة الخضـــراء علـــى تركيزات مرتفعة من المواد وصورة ملوثة :

١-فتوجد الأكسالات وبدرجة كبيرة (ملوثة) خاصة في السبانخ والكرنب .

٢-فتوجد الجوسيبول في بذور القطن المستخرج منها زيت الطعام.

٣-فتوجد مضادات التربسين(Antitrypsin) المؤثرة على الهضم فـــي فـــول الصويا ومضادات الغدة الدرقية(Antithyrroid ) بـــالخضراوات مـــن عائلـــة الخردل( اللفت ) .

٤- كما يوجد السيانيدات في بعض أنواع الفول السوداني .

٥- وتوجد الفايتات (Phytate ) بالعديد من أنواع الحبوب والتي تتداخل فـــي عملية التكلس .

٦- وجود السابونين بالبطاطس وفول الصويا البنجـــر والجـــزر والخـــبز والفواكهة ( الطماطم والبرتقال) .

٧-وجود فيتامين(أ) بالعديد من الأغذية والذي زيادته تؤدي إلـــى (Hyper vitaminoses ) .

٨- وجود الكوبلت رغم أهميته لفيتامين ب ١٢ يـــؤدي لاحمـــرار الـــدم ( Polycythemia ) .

٩-وجود الريبوفلافين والفوليك ببعض الأطعمة بتركيز زائد يـــؤدي إلـــى تحطيم الكلي للفئران .

١٠-زيادة اللاكتوز ببعض المصادر الغذائية يؤدي لفقد البصر بالفئران

١١-كذلك ينتج من احتراق بعض المـــواد الغذائيـــة كـــالزيوت عنصـــر الفانيديوم كما ينتج من احتراق الفحم الزئبق .

١٢-بجانب ذلك فالعديد من العناصر والتي تدخل للجهاز الـــهضمي مـــع التغذية وتمتص وتتجمع مثل الزرنيـــخ والبـــاريوم والبـــورون والنحـــاس والحديد والقصدير والرصاص والسيلينوم والزنك ( في حين أن الألومنيـــوم والأنتيمون والزرنيخ والحديد والماغنسيوم والمنجنيز والزئبـــق والفضـــة تدخل من خلال الجهاز التنفسي وتنتشر وتتوزع وتؤثر على الكبد والكلـــى والجهاز العصبي المركزي) .

وثبت أن بعضها يرتبط مع المكونـــات الغذائيـــة عنـــد تصنيعـــها أو تجهيزها وتعليبها فبعضها يتداخل ويثبط الإنزيمات الحيويـــة مثـــل إنزيـــم البيروأكسيديز والكتاليز ( كما بالمشمش عند تجهيزه كمربى ) ولهذا يجـــب الأخذ في الاعتبار دور عملية التجهيز والطهي ( فعملية الســـلق بالبخـــار الساخن أدت لنقص إنزيم الكاتاليز بالثمار المعاملة بالمالاثيون فـــي حيـــن وجد أن السلق كان أكثر تأثيرا على عملية التثبيط .

**عملية تجهيز المواد الغذائية :**

أصبحت مخلفات المبيدات في المواد الغذائية من أخطر المشاكل التـــي ترتبط بصحة الإنسان نظرا لاعتماد الكثير من الأفراد على الطعام المجـــهز في الوجبات اليومية . وتتعرض معظم الخضراوات الفاكهة عند التصنيـــع للعديد من العمليات المختلفة خلال التجهيز والحفظ وهي عمليات ضروريـــة لضمان النظافة وجعل المواد الخام أكثر قبـــولا وخلالـــها تقـــل أو تـــزال مخلفات المبيدات إذا وجدت فتمثل المبيدات الحشرية المشـــكلة الرئيســـية للمخلفات في المواد الغذائية بالمقارنة بالأنواع الأخرى فحوالـــي ٨٩,٤% من المخلفات المبيدات في الغذاء خلال الفترة من ١٩٦٧ - ١٩٦٩ كـــانت من المبيدات الحشرية و ٦,٢ % من المبيدات الفطرية و ٤.٤% مبيـــدات الحشائش وتمثل المركبات الكلورونية ٨٥% من مخلفات المبيدات الحشرية

وتتعرض معظم المواد الغذائية عند التصنيع لعدد من العمليات يتوقـــف على نوع الغذاء والصورة النهائية له فالعمليات التي تؤثر بدرجـــة كبـــيرة على مخلفات المبيدات تتمثل في الغسيل والسلق والتقشير والبسترة وتتوقف كفاءة أي طريقة في إزالة مخلفات المبيدات علـــى العديـــد مـــن العوامـــل خاصة المادة الغذائية لأنها تحدد نوع الطريقة التي يجب اتباعها في هـــذا الخصوص وتأتي بعد ذلك العوامل المتعلقـــة بـــالمبيدات مثـــل الصفـــات الكيميائية والصورة المستخدمة وطريقة ومعدل الاستخدام وفي النهاية لابـــد وأن يؤخذ في الاعتبار التداخل بين المبيد والمادة الغذائيـــة خاصـــة فيمـــا يتعلق بطول فترة التلامس بينهما .

وقبل استخدام المبيدات الحديثة كانت مشكلة المخلفات في المواد الغذائية تتبلور في مخلفات الزئبق رغم أنه يلسم يلق الاهتمام الكافي لاستخداماته القليلة حينذاك .ولقد سجلت أول حادثة تسمم زرنيخي من جراء تناول بعض الأغذية المجهزة من مواد ملوثة ومن هنا ساد الاقتناع بأن استخدام زرنيخات الرصاص في مكافحة الحشرات خاصة على الخضراوات الورقية والفاكهة تترك مخلفات ذات مستوى عال في الأجزاء التي تؤكل طازجة ومن ثم حددت الحدود المأمونه لمخلفات مبيدات الآفات في المواد الغذائية بوضع اصطلاح الحد المسموح به (Tolerance Level) بناء على نتائج الدراسات التوكسيكولوجية وهو ما يعبر عن أقصى مستوى يسمح بوجوده في الغذاء دون أن يسبب أي أضرار .

وبتطوير استخدام المبيدات الكلورونية العضوية على نطاق واسع تأكدت أهمية معرفة مخلفاتها في الغذاء مما دعا إلى ضرورة سن القوانين التشريعية بأمريكا عام ١٩٥٤ ومن أهم نصوصه ضرورة تحديد الحد الأقصى من المخلفات الذي يوجد في المادة الزراعية خاصة عند استخدام المبيد بتركيز وطريقة فعالة في مكافحة الآفة والحد المسموح به من المخلفات فمن غير المستحب وجود مخلفات على الإطلاق في المواد الغذائية ولذلك تم وضع الحد صفر (Zero tolerance) وهو ما يعني عدم وجود مخلفات في المواد المعاملة وإذا تأكد وجودها يؤخذ في الاعتبار الثاني وهو التأكد من أن المخلفات الموجودة قليلة للغاية (أقل ١٠٠ مرة أو مضاعفتها عن أقل جرعة تحدث تأثيرات ضارة على حيوانات التجارب).

وتختلف خطوات عملية التجهيز باختلاف نوع المادة وطبيعة الناتج النهائي فعمليات الفرز والغسيل والتبيض والتقشير والبسترة وفرز المواد الخام مع استمرار التخلص من الأجزاء التالفة يقلل من تواجد مخلفات المبيدات كما أن وجود الأعوجاجات والثنيات يزيد من مساحة السطح ومن ثم يزيد من كمية مخلفات المبيدات السطحية علاوة على أن وجود هذه الاعوجاجات السطحية يزيد من صعوبة التخلص وإزالة المخلفات وتوجد العديد من العمليات التي تتحكم في إزالة بقايا المبيدات وتعتبر نوعية وصفات المادة تحت التجهيز من أهم العوامل المحددة للعملية

المناسبة وهناك اعتبارات أخرى تتعلق بالمبيد مثـــل الصفـات الكيميائيــة والصورة المستخدمة وطريقة ومعدل الاستخدام وفي النهاية لابد وأن تؤخذ في الاعتبار العلاقة بين المبيد والمادة المعاملة .

١- عملية الغسيل (Washing) :

يعتبر الغسيل والشطف أحد العمليات الشائعة عنـــد تجـهيز الفواكهـــه والخضراوات فنجحت عملية الغسيل في إزالة ١٧% من مخلفـات DDT ، ٧% من مخلفات الكارباريل من على نباتات الاسفاناخ المعاملة في حين لـم تنجح في إزالة أية كمية من الباراثيون ولقد اقترح إمكانيـــة إزالـــة جميـــع مخلفات ددت كلية من على الأوراق الأســـفاناج بالغســيل إذا تــم جمــع المحصول خلال يوم واحد من المعاملة أي قبل امتصاصها داخل الأنسجة النباتية وعليه فكلما طالت الفترة بعد المعاملة زادت صعوبة التخلص مـــن المخلفات بالغسيل خاصة لو كان المركب عالي الثبات بينما يمكـــن إزالـــة المركبات الأقل ثباتا بصرف النظر عن الفترة بين المعاملة وإجراء الغسيل

٢-عملية التقشير أو التهذيب ( Peeling or Trimming operation) :

فيفيد التقشير في التخلص من الملوثات السطحية إلا أنها لا تجرى مـــع جميع المواد وقد وجد أن التقشير الكيميائي أزال ٧٤% من مخلـــف DDT بينما وصلت النسبة لأكثر من ٩١% في التقشـــير اليـــدوي وأدي تقشـــير الطماطم إلي التخلص من بعض مخلفات الددت والملاثيون والكارباريل .

٣- عملية السلق ( التبيض) Blanching operation :

وهي عبارة عن التسخين في درجـــة حـــرارة متوســـطة أو الطـــهي الجزئي وعادة ما تستخدم مع الخضراوات وتجرى في البخـــار أو الـــهواء الساخن وقد يصاحبها غسيل جزئي للمركب فالسلق في الماء يزيـــل ٥٠% من مخلفات الكارباريل من على الفول الأخضر بينما كانت عملية الســـلق بالبخار غير قيمة في إزالة مخلفات مبيدات ولقد حدث تطور مذهـــل فـــي عملية السلق مثل السلق السريع والسلق بالموجات الدقيقة والسلق بالـــهواء الساخن ولكن لم يدرس أثر هذه الطرق على التخلص من المبيدات .

٤–عملية التسخين والتجهيز (Heat processing and preparation) :

يمكن إجراء عملية تسخين المواد الغذائية بهدف التعقيم أو البسترة أو الحفظ بأساليب متعددة لإمكانية هدم مخلفات المبيدات بالتسخين . ولعملية الطهو تأثير على إزالة مخلفات فيتحول DDT إلى TDE خلال تجهيز الاسفاناخ للتعليب بينما أدت لإزالة مخلفات مبيدات CIPC , IPC بثمار الطماطم والتفاح والبلح كما وجد أن عملية التعليب وتجهيز العصائر تزيل من مخلفات DDT والملاثيون والكارباريل فالتجهيز التجاري يزيل ٩٤% من مخلفات المالاثيون أما التجميد فلم يسبب أي نقص في المخلفات.

٥– الإزالة بالتسخين ( Removal by heating) :

تنهار معظم المبيدات الثابتة بالتسخين ومن الثابت أن معظم عمليات التجهيز تحتوي في إحدى مراحلها على التسخين والذي يساهم في تقليل وإزالة المخلفات . تشير البحوث إلى ثبات المبيدات الكلورونية تحت ظروف التبريد وهناك بعض الدراسات تشير لانهيار بعضها تحت ظروف التبريد – ١٥ م تبعا لتركيبها الكيميائي ونوع المواد الموجودة فيها .

أخذ وإعداد وتخزين واستخلاص وتنقية عينات مصادر غذائية :
(Agriculture products , sampling ,composting , preparing ,extraction & clean-up )

أولا: استخلاص وتنقية عينة غذائية غير دهنية(محتوى دهني أقل من ٢%) و٧٥% فأكثر ماء وأقل من ٥% سكريات :

١-يوزن ١٠٠جم من العينة الغذائية المتجانسة تماما وتوضع في كأس الخلاط ثم يضاف إليها ٢٠٠ ملل اسيتونتريل وتغطي وتخلط جيدا لمدة دقيقتين .

٢-تنقل محتويات الكأس لقمع بخنر (Buchner funnel ) بقطر ١٢ سم ومثبت فوقه ورقة (Sharkskin ) ويستقبل المترشح في مخبار مدرج ٢٥٠ملل ثم يقدر الحجم (ف١) والذي ينقل إلي قمع فصل سعة لتر ثم يضاف إليه ١٠٠ملل بتروليم ايثير ويرج بشدة لمدة دقيقتين وبعد عشرة ثواني يتم بحذر فتح غطاء القمع للسماح بخروج أبخرة المذيب ثم يضاف ١٠ملل كلوريد الصوديوم مشبع و ٦٠٠ ملل ماء ثم يرج مرة أخرى لمدة ٠,٥ دقيقة وبعد ثواني وبحذر يتم فتح الغطاء لتسريب الضغط البخاري للمذيبات ويترك لمدة عشرة دقائق لانفصال الطبقة وتهمل الطبقة المائية ( السفلية ) ثم يضاف ١٠٠ملل ماء لقمع الفصل لغسل المستخلص برج القمع بشدة لمدة ١/٢دقيقة وهكذا يسمح أيضا بسكب وإهمال الطبقة المائية .

٣-ينقل مستخلص المذيب لمخبار مدرج سعة ١٠٠ ملل وبغطاء مصنفر محكم وبقدر حجمه ( ف٢) ثم يضاف إليه ٠,١٥ جم كبريتات الصوديوم لا مائية ويرج جيدا لتخفيفه .

٤-يتم تنقية المستخلص خلال عمود الفلوروسيل كما سبق .

٥-ولحساب الكمية بالعينة والمنقاة بعمود الفلوروسيل بالحجم =

**وزن العينة (الحجم) × حجم المترشح من الأستيونتريل ( ف١)/**
**الحجم الكلي (ف٢) ( ملل ماء عينة +ملل أسيتونتريل)**

- في حالة معظم الخضراوات فإن هذا الحجم (ف٢) يمكن اعتباره ٢٨٠ ملل ( ٨٠ - ٩٥ ماء/ ٢٠٠ ملل اسيتونتريل ) فعلى سبيل المثال عينة وزنها ١٠٠ جم تم خلطها بالخلاط في الاستيونتريل ٢٠٠ملل وعليه

يكون الحجم الكلي ٢٠٠+٨٠ = ٢٨٠ ملل والعينة المضروبة بالخلاط والمترشحة يقاس حجمها المسترجع (F) ١٩٥ ملل و ١٠ ملل أضيفت لعملية التجزيئي وعليه فإن ٨٥ ملل بتروليم ايثير يمكن أن تسترجع (أ) وعليه :

**٥٩.٢ جم =٨٥ملل/١٠٠ملل × ١٩٥ملل /٢٨٠م × ١٠٠ جم = وزن العينة بعمود الفلوروسيل**

ثانيا :استخلاص وتنقية عينة غذائية غير دهنية (محتوى دهني أكبر من ٢%) وأقل من ٧٥% ماء و٥% سكريات :

١-يتم وزن ٢٠-٢٥جم من العينة الغذائية وتوضع في كأس الخلاط ثم يضاف إليها ٣٥٠ ملل ( ماء وأسيتونتريل: ٣٥-٦٥) وتغطي وتخلط جيدا بسرعة عالية لمدة خمس دقائق .

٢-تستكمل كما سبق مع الملاحظة ألا يزيد حجم المترشح المأخوذ (ف١) عن ٢٥٠ ملل للتحليل وتحسب قيمة الحجم الكلي = ملل ماء بالعينة + ٣٥٠ ملل ٣٥% ماء في الاسيتونتريل / الكمية المضافة

فعلى سبيل المثال عينة حجمها ٢٥ جم فاصوليا خضراء وتحتوي على ١٠,٢ % رطوبة.

:. كمية الماء بالعينة ٢٥جم = ٢٥×١٠٣ = ٢,٦ ملل ~ ٣ملل

:. الحجم الكلي (T) = ٣ ملل + ٣٥٠ = ٣٥٣ ملل .

ثالثا : استخلاص وتنقية عينة غذائية غير دهنية (محتوى دهني أكبر من ٢%) و٥-١٥ % سكريات :

١-يتم وزن ١٠٠جم من العينة وتوضع بكأس الخلاط ثم يضاف إليها ٥٠ ملل ماء و٢٠٠ملل أسيتونتريل وتخلط جيدا بسرعة عالية لدقيقتين

٢-تستكمل كما سبق مع ملاحظة ألا يزيد حجم المترشح ( ف١) عن ٢٥٠ ملل . وتحسب قيمة الحجم الكلي=ملل ماء بالعينة + ٢٤٥ ملل

( للأغذية المتحوية على ٨٠-٩٠% رطوبة حيث = ١٠٠ جم تحتوي على ٨٠ملل ماء ) = ٨٠+٢٤٥= ٣٣٥ ملل .

رابعا : استخلاص وتنقية عينة غذائية غير دهنية (محتوى دهني أكبر من ٢%) و ١٥-٣٠ % سكريات :

١- يتم وزن ١٠٠ جم من العينة وتوضع في كأس الخلاط ثم يضاف إليها ٢٠٠ ملل ماء اسيتونتريل وتسخن على درجة ٧٥°م ثم تغطي وتخلط جيدا بسرعة عالية لمدة دقيقتين .
٢-تستكمل كما سبق مع ملاحظة ألا يزيد حجم المترشح ( ف١) عن ٢٥٠ ملل للتحليل عندما يكون المترشح دافيء:

**وتحسب قيمة الحجم الكلي(T)=**
**ملل ماء بالعينة + كمية الأسيتونتريل المضافة=٨٠+٥٠+٢٠٠= ٣٣٠ ملل**

خامسا :استخلاص وتنقية مجموعة مركبات حمض الكلوروفينوكسي من الخضراوات :

١-يوزن ١٠٠ جم من الخضار المفروم (Choped ) وتوضع في خلاط من النوع ( Omnimixer explosion Proofmixer ) ثم يضاف إليها محلول مائي ١٠ % من حمض الكبريتيك + ٢٥ ملل إيثانول و ٥٠ ملل بترروليم و ١٥٠ ملل داى إيثيل ايثر وتخلط لمدة ٣ دقائق والكأس في حمام مائي ثلجي( Ice water bath) .
٢-تنقل محتويات كأس الخلاط لأنبوبة جهاز الطرد المركزي سعة ٥٠٠ ملل ويتم طردها بسرعة ١٥٠٠ لفة/ د /١٠د وتنقل محتويات أنبوبة الطرد المركزي إلى مخبار مدرج من خلال قمع به وسادة من الصوف الزجاجي وكبريتات الصوديوم لامائية ويسجل حجمه ف١ .

٣-ينقل المستخلص لأنبوبة الطرد المركزي مرة أخرى ويضاف عليها ٧٥ ملل من محلول ٤% كربونات الصوديوم وتهز لمدة دقيقة ويطرد مركزيا باستخدام وحدة (Blow off) .
٤-يضاف ٢٥ ملل داي إيثيل لأنبوبة الطرد وترج بشدة ثم تطرد مركزيا بسرعة ١٥٠٠ لفة /د / ١٠ دقائق وتكرر هذه الخطوة مرة أخرى ويتم جمع المستخلص ويلاحظ أن هذا الغسيل يزيل معظم الصبغات والشموع من طبقة ٤% كربونات مائية.
٥-تنقل طبقة كربونات الصوديوم المحتوية على أحماض الكلوروفينوكسي لقمع فصل سعة ٥٠٠ ملل ويضاف ٢٥ ملل كلوروفورم ويكمل كما سبق .

سادسا : استخلاص وتنقية مركبات حمض الكلوروفينوكسي من الحبوب :

١-يوزن ١٠٠ جم من الحبوب المجهزة بطحنها ثم توضع في كأس خلاط ويضاف إليها ٢٠ ملل من محلول ١٠ % حمض الكبريتيك كحولي و ١٠٠ ملل بتروليم ايثير ثم تضاف ١٠٠ ملل داي ايثيل ايثير وتخلط لمدة ٣ دقائق في خلاط من النوع (Omnimixer explosion Proofmixer) حيث تغمر كأس في الثلج .
٢-تنقل محتويات كأس الخلاط لأنبوبة طرد مركزي سعة ٥٠٠ ملل وتظهر بسرعة ١٥٠٠ لفة / د/ ١٠ دقائق ثم تنقل طبقة الأثير العلوية خلال صوف زجاجي لقمع فصل سعة ٢٠٠ ملل ويضاف بتروليم ايثير و٥٠ ملل داى إيثيل إيثير لأنبوبة الطرد وترج لمدة ١٥ ثانية ثم تزاح غطاء الأنبوبة لتسريب الضغط البخاري ثم تقفل وترج مرة أخرى/١٥ث .
٣-تنقل طبقة الأثير العلوية خلال الصوف الزجاجي لقمع فصل ثم يغسل الصوف الزجاجي بعشرة ملل داى إيثيل إيثير ثم ٣٠ ملل بتروليم أيثر في قمع الفصل السابق إضافة طبقة الأثير العلوية له .

٤-يضاف ١٠٠ ملل ٤% كربونات الصوديوم ثم ٣٥ ملل إيثانول لمستخلص الأثير في القمع ويرج لدقيقة ثم بعد عشر ثواني يفتح الغطاء لترسب أبخرة المذيبات وتترك لانفصال الطبقة وإذا انفصلت كان بها دايبن تتفصل يضاف ٥ملل مرة أخرى وترج بشدة.
٥-تضف الطبقة المائية السفلي خلال قمع فصل سعة ٢٥٠ ملل فإذا كانت أسترات حمض الكلوروفينوكسي موجودة تحت طبقة الأثير بإمرارها خلال كبريتات الصوديوم لا مائية في عمود وتحمى طبقة الأثير للتحليل .
٦-يضاف ٥٠ ملل بتروليم إيثر للطبقة المائية الموضوعة في قمع الفصل ٢٥٠ ملل ثم تغطي وترج بشدة جيدا لمدة ١٥ ثانية ثم تترك لانفصال الطبقات ثم يسكب الطبقة المائية السفلي لقمع فصل سعة ٥٠٠ ملل ، أما إذا أضيف مستخلص البتروليم إيثر للأثير السابق إذا أريد تحليل الأستر ثم يضاف لقمع الفصل ٢٥٠ ملل كلوروفورم .

سابعا : استخلاص وتنقية عينة دهنية غذائية (Fatty Foods ) :

١-يوزن عينة ( ٢٥-٥٠جم ) بحيث تعطي في حدود ٥ جم دهن وتوضع في كأس الخلاط ثم يضاف إليه ١٠٠ جم كبريتات صوديوم لا مائية لتتحد مع ماء العينة على حلها (Disintegrate ) وتخلط على سرعات عالية ثم تقلب بالاسباتيولا (Spatula ) ليصبح أعلاها أسفلها ثم تخلط مرة أخرى ثم يضاف ١٥٠ ملل بتروليم إيثر وتخلط بالخلاط مدة دقيقة بسرعة عالية .
٢-تؤخذ طبقة البتروليم خلال قمع بخنر والمثبت فوقه ورقة شاركسكين ومثبت في دورق ٥٠٠ ملل مزودة بأنبوبة سحب .
٣-يكشط محتوى الكأس ويجمع معا ثم يضاف إليه ١٠٠ملل بتروليم ايثير وتخلط لدقيقة بسرعة عالية ثم يجمع محتوى الكأس الخلاط ويقلب ويخلط مرة أخرى لمدة دقيقة ثم تؤخذ طبقة البتروليم إيثر خلال قمع بخنر السابق ويجمعا معا ، ثم تجمع محتويات كأس الخلاط مرة ثالثة و يضاف إليها ١٠٠ ملل بتروليم إيثر ثالثة وتخلط بسرعة لمدة دقيقة ثم تؤخذ طبقة

المستخلص وترشح خلال قنع بختر كما يتم غسل كـأس الخـلاط بثـلاث دفعات كل منها ٢٠ ملل بتروليم ايثير وترشح أيضا خلال قمع بختر .
٤-يمرر المستخلص المترشح من قمع بختر علي عمود كروماتوجرافي ( بطول ١٥٠ مللم وقطر داخلي ٢٤ مللم) وبقاعدته وسادة صوف زجـاجي ويملأ لارتفاع ٥ سم كبريتات الصوديوم لامائية ويثبت أسفله وحدة كودرنـا دانيش مزودة بأنبوبة تركيز متدرجة ( ١٠ملل ) يوضع بها كسـر زجـاج لمنع الفوران ويغسل الدورق المثبت مع قمع بختر مرتيـن بواسـطته ٢٠ ملل بتروليم إيثر .
٥-يثبت على عمود سيندر ذو الثلاث كرات وحدة الكودرنا دانيش وتوضع في حمام مائي يغلي ويتم التركيز حتى١٠ ملل ثم تزال الوحدة من الحمـام وتترك لتبرد . ثم تنقل كميا لكأس سبق وزنه باستخدام البتروليم إيـثر ثـم يبخر المذيب من الكأس بتيار من الهواء أو النيتروجين ويوزن الكأس ثانية
٦-يؤخذ وزنه ٣ جم من الدهن من الكأس للتجزيئي بالأسيتونتريل في قمع فصل سعة ١٢٥ ملل ثم يضاف ( ويكون وزن المتبقيات بالعينة المـأخوذة ٣جم ) = **وزن الدهن المأخوذ للتحليل (٣جم)/ وزن الدهن المسـتخلص ( الـوزن الكلى )** × وزن العينة الأصلية ( ٥٠ جم)
١٢ ملل بتروليم ايثر ( وهنا يكون الحجم الكلـي ١٥ ملـل ) ثـم يضاف ٣٠ ملل أسيتو مشبع بالبتروليم ايـثر وتـرج بشـدة ثـم يسـمح بالانفصال والتأكد من تشبع الأسيتونتريل بالبتروليم ايثير أي الطبقة العليـا يجب وأن ترى بوضوح فيؤخذ ١٠٠ ملل بـتروليم إيثـير + ٢٠٠ ملـل اسيتونتريل في قمع فصل وترج بشدة / ٣٠ ثانية ثم يسمح بخروج الأبخرة وتترك لتنفصل وتكون الطبقة العليا هي الأسيتونتريل المشـبع بـالبتروليم إيثر وفي حالة عدم التشبع بالأسيتونتريل نجد أن البتروليم ايثر والمحتـوي على العينة سوف (Accluded ) أو تمتص بالأسيتونتريل علاوة على أن كثير من الدهن سوف يحمل خلال التجزيئي لعمود الفلوروسيل والذي لا يمكـن حجزها فتمر منه .
٧-تسرب طبقة الأسيتونتريل السفلية لقمع فصل أخر سعة لتر يحتوي على ٦٥٠ ملل ثم يضاف ٤٠ ملل محلول مشبع كلوريد الصوديوم ثم يضـاف ١٠ ملل بتروليم ايثر ويتم استخلاص محلول البتروليم إيثر بقمـع الفصـل

١٢٥ ملل بثلاث دفعات كل منها ٣٠ ملل اسيتونتريل مشبع بالبترروليم إيـثر وترج بشدة / دقيقة وتجمع الثلاث دفعات بقمع فصل سعة لتر وترج لدقيقـة ثم يفتح الغطاء ويترك لانفصال الطبقتين وتمرر الطبقة المائية ( الســفلي) خلال قمع فصل ثاني سعة لتر ثم يضاف إليها ١٠٠ ملل ايثير وترج بشـدة لدقيقة لانفصال الطبقتين وتهمل المائية بينما تجمع طبقات البـترروليم ايــثر من قمع الفصل السابق في قمع واحد يضاف إليها ٣٠٠ ملل مــاء لغســيل المستخلص المتجمع بالرج الآن لمدة ½ دقيقة ثم يسمح للطبقات بالانفصــال وتهمل المائية ( تكرر) .

٨-تمرر طبقات البترروليم إيثر التي تم غسلها خلال عمود كرومــاتوجرافي (١٥٠ملل × ٢٤ مللم ) معبأ بكبريتات الصوديوم لامائية لارتفاع ١٠ سـم تثبت أسفله وحدة الكودرنا دانيش مزودة بأنبوبة تركيز مدرجة ســعة ١٠ ملل وموضوع بها ٣مم كسر زجاج لمنع الفوران ثم يغسل ثلاث مــرات بحجم قدرة ١٠ ملل بترروليم إيثر تمرر بدورها خلال عمود التجفيف وتنقل لوحدة الكيودرنا ثم يثبت عمود سيندر ذو الثلاث كرات بالوحدة وتوضــع في حمام مائي يغلي لتركيزها حتى جم ٥ملل ( بعــد أن يــبرد) ويفصـل العمود ثم يتم غسل الدورق ثلاث مرات بحوالي ٣ ملل بترروليم إيثر .

٩-ينقى المستخلص السابق خلال عمود الفلوروسيل .

ثامنا : استخلاص وتنقية مركبات هيدروكربونية عضوية من عينة زبـــده (٨٠% دهن Butter):

١-يتم تدفئة الزبده حتى درجة ٥٠ْم في كأس في حمام مائي حتى تصبـح سائلة القوام ثم ترشح خلال ورقة الترشيح لكأس أخر ، ثم تؤخذ منـــها وزنة ٣ جم .

٢-يستكمل كما سبق في :

تاسعا : استخلاص وتنقية مركبات هيدروكربونية عضوية من عينة جبن :

١-يوزن ٢٥-١٠٠ جم من الجبن ( ليتسنى الحصول على ٣جم دهن منها) ثم توضع ٢جم أكسالات صوديوم أو بوتاسيوم ثم ١٠٠ ملل ميثيل أو إيثيل كحول وتوضع بكأس الخلاط وتغطى وتخلط على سرعة عالية لمدة ٢-٣ دقيقة .

٢-ينقل ما سبق لأنبوبة طرد مركزي سعة ٥٠٠ ملل ويضاف إليها ١٠ ملل داى إيثيل إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ويضاف إليها ٥٠ ملل البتروليم أثير وترج بشدة لمدة دقيقة ثم تطرد مركزيا بسرعة ١٥٠٠ لفة/د/ ٥ دقائق .

٣-تستخدم وحدة (Blow Off) لأخذ الطبقة العلوية لقمع فصل سعة لتر يحتوي على ٦٠٠ ملل ماء ثم يضاف إليه ٣٠ محلول كلوريد الصوديوم المشبع ثم يضاف مرة أخرى ٢٥ ملل داى إيثيل إيثر و ٢٥ بتروليم إيثر وترج وتترك لانفصال الطبقتين ثم تؤخذ الطبقة العلوية بوحدة (Blow Off) وتكرر هذه الخطوة مرة ثالثة .

٤-يرجع قمع فصل ( الذي سبق تجميع طبقات المذيب العلوية به ) ثم يفتح ويترك لانفصال الطبقات حيث تعرف وتهمل الطبقة المائية السفلي ثم تغسل طبقة المذيب باستخدام ١٠٠ ملل ماء مع الرج بهدوء ويسمح لانفصال الطبقات . ويلاحظ أنه في حالة تكون مستحلب يضاف ٥ ملل من محلول كلوريد الصوديوم مشبع وترج وتهمل الطبقة المائية السفلي ثم يعاد خطوة الاستخلاص (Re extract) بإضافة ٢٥ ملل بتروليم إيثر و ٢٥ ملل داى إيثيل إيثر .

٥-يمرر المذيب خلال عمود كروماتوجرافي ( ١٥٠مللم ×٢٤ مللم) به طبقة كبريتات الصوديوم اللامائية بارتفاع ٥ سم للتخفيف ويستقبل المرشح بكأس نظيف سبق وزنه ثم تتم بتخير المذيب من الكأس بتيار هواء أو نتروجين ( وقد يستعان بوضع الكأس في حمام مائي على درجة ٣٥°م ) يوزن الكأس مرة أخرى .

٦-يؤخذ ٣ جم من الدهن الموجود بالكأس في قمع سعة ١٢٥ ملــل ثــم يضاف إليه ١٢ ملل بتروليم اثير( وهنا يكون الحجم الكلى ١٠ ملــل ) وتستكمل كما في ثامنا .

عاشراً : استخلاص وتنقية مركبات هيدروكربونية عضوية من عينة لبن :

١-يؤخذ ١٠٠ ملل لبن ( ليتسنى الحصول على ٣جم دهن منها) ثم توضع ١جم أكسالات صوديوم أو بوتاسيوم ثم ١٠٠ ملــل ميثــانول أو إيثــانول وتوضع بأنبوبة طرد مركزي سعة ٥٠٠ ملل ويضاف إليها ٥٠ ملــل داى إيثيل إيثر وتترك لمدة دقيقة ويضاف إليها ٥٠ ملل بتروليم إيــثر وتــرج بشدة لمدة دقيقة ثم تطرد مركزيا بسرعة ١٥٠٠لفة/د/ ٥ دقائق .
٢-تستخدم وحدة (Blow Off) لسحب الطبقة العلوية للمذيب لقمع فصل سعة لتر يحتوي على ٦٠٠ ملل ماء ثم يضــاف إليــه ٣٠ محلـول كلوريـد الصوديوم المشبع ويلاحظ إعادة استخلاص الطبقة المائية مرتين أو أكـثر ثم تجمع طبقتا المذيب المستخلصة لقمع فصل سعة لتر وتــرج بحــرص ويسمح لتصريف الضغط البخاري للمذيبات ثم تــترك لانفصــال الطبقــة تغسل طبقة المذيب بإضافة ١٠٠ ملل ماء لقمع الفصل مع الرج بلطف ثــم سمح لانفصال الطبقات وتهمل الطبقة المائية وتكرر خطوة الغسيــل ثانية.
٣-تمرر طبقة المذيب التي تم غســلها خــلال عمــود كروماتوجرافي( ١٥٠ مللم ×٢٤ مللم) ومملوءة كبريتات الصوديوم لامائية بارتفاع ١٠ سم و يفصل المرشح بكأس ½ لتر سبق وزنه ثــم يبخــر المذيــب بالكــأس باستخدام تيار هواء أو نتروجين وقد يستعان به في الكأس في حمام مــائي على ٣٥°م .
٤-يؤخذ ٣جم من الدهن الموجودة بالكأس التجزيئي بالأستيونتريل في قمع فصل ١٢٥ ملل ثم يضاف ١٢ملل بتروليم إيثر(فيكون الحجم الكلى١٥ملل)
٥-يستكمل كما سبق في ثامنا .

حادي عشر : استخلاص وتنقية عينة من الزيت :

١-يؤخذ عينة نهايته قدرها ٣ جم من الزيت من العينة المركبة وتوضع في قمع فصل للتجزيئي بالأسيتونتريل ثم يضاف إليها ١٢ ملل بتروليم إيثر( فيكون الحجم الكلى١٠ ملل) ثم يضاف٣٠ ملل أسيتونتريل مشبع بالبترولبم إيثر وترج بشدة ثم يسمح لتسريب الضغط البخاري وتترك عشرة دقائق للسماح بانفصال الطبقات ( للتأكد من تشبع الأستيونتريل بالبتروليم ايثير تتبع الخطوة رقم ٦ في الطريقة ثامنا ) .

٢-تسرب الطبقة السفلي ( الأسيتونتريل ) لقمع فصل ١٥٠٠ ملل يحتوى على ٦٥ ملل ماء ثم يضاف ٤٠ محلول مشبع لكلوريد الصوديوم ثم يضاف ١٠ ملل بتروليم ايثر ويستخلص بالتجزيئي بثلاث دفعات كل منها ٣٠ ملل أسيتونتريل مشبع بالبتروليم إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ثم تجمع الثلاث دفعات في قمع الفصل السابق وترج لمدة دقيقة ويسمح بتسريب الضغط البخاري للمذيبات ثم السماح بانفصال الطبقات وتعرف الطبقة المائية ( السفلية ) خلال قمع فصل ثالث سعة ١٢٥ ملل ويضاف إليها ١٠٠ ملل بتروليم إيثر وترج بشدة لمدة دقيقة ويسمح بحذر بتصريف الضغط البخاري للمذيبات ثم انفصال وتسرب وتهمل الطبقة المائية السفلية ثم يتم تجميع طبقات البتروليم ايثر الثلاث في قمع فصل واحد ثم يضاف إليه ١٠٠ ملل فقط للغسيل المستخلص المتجمع بالرج الهادي لمدة ½ دقيقة ثم تسمح للطبقات بالانفصال وتهمل الطبقة المائية ( قد تكرر هذه الخطوة الأخيرة مرتين ).

٣-تمرر طبقات البتروليم إيثر السابقة في عمود كروماتوجرافي(١٥٠ مللم × ٢٤ مللم ) معبأ بكبريتات الصوديوم لامائية للتخفيف بارتفاع ١٠ سم ( ٥ بوصة) مثبت أسفله أنبوبة تركيز مدرجة سعة ١٠ ملل بها ٣ مم كسر زجاج لمنع الفوران ومثبت بها دورق ٢٥٠ ملل الخاصة بوحدة الكودرنا دانيش وبعد الانتهاء من استقبال المترشح يثبت بها عمود سيندر ذو الثلاث كرات وتوضع الوحدة في حمام مائي يغلي للتركيز حتى ٥ ملل و لا تركز أكثر من ذلك حتى لا يفقد

جزيئات السموم بها كما يراعى عدم التسخين الزائد (Super Heat) برج الوحدة من آن لأخر كما سبق ، بعد ذلك يفصل العمود ويتـــم غســل الفلاسكة ثلاث مرات بحجم قدره ٣ ملل بتروليم ايثير .

٤-تمرر المستخلص المركز في عمود فلوروسيل ( كما سبق ) ويستخدم مخلوط الإزاحة ٦% ، ١٥ % يبخر المخلوط الإزاحــة ٦ % علــى عمود فلوروسيل كذلك يبخــر مخلــوط ١٠% للمعاملــة القلويــة . يستقبل مخلوط الإزاحة ٦% الناتج من عمود الفلوروسيل وينقل فــي كأس لمجرد الجفاف باستخدام تيار هوائي أو نتروجين . ثم تذاب بعــد ذلك المتبقيات بالكأس بواسطته ١٠ ملل كلوروفورم وتمــرر خــلال عمود سليت .

٥-يجهز عمود السليت من خلال طحن ١٠ جم سليت ٥٤٥ (Celite 545) في ٣ ملل حمض كبريتيك مدخن في هون (Mortor) ثم تنقــل لعمــود كروماتوجرافي وتعبأ جيدا باستخدام عمود زجاجي مفلطح الطرف ليتم كبس العمود جيدا ثم يبلل العمود برابع كلوريد الكربون ثم تنقل العينــة ويغسل الكأس بثلاث دفعات من رابع كلوريد الكربون كــل منــها ١٠ ملل وتضاف للعمود وفي نهاية الترشيح يتم غسل العمـــود وجوانــب جدرانه بواسطة ١٠ ملل رابع كلوريد الكربـــون وبانتــهاء اســتقبال الراشح يتم تبخير المذيب حتى الجفاف بتيار من النتروجين ويســـاعد مع ذلك وضع الكأس في حمام ماء يغلي . تذاب المتبقيات بـــالبترو ليم ايثير للحجم المناسب للتقدير.

٦-يمرر مستخلص عمود الفلوروسيل ١٥ % ويبخر للجفاف ويحذر على حمام مائي يغلي حتى لا يحدث فقد من المتبقيات ثـم يضــاف ٢٠ % هيدروكسيد صوديوم أو بوتاسيوم كحولي ثم يركب المكثف العـــاكس وتوضع في حمام ماء يغلي لمدة ٣٠ دقيقة وليـــس مــن الضـــروري استخدام تيار هوائي للمكثف ثم تزال الدورق من الماء الســاخن بعــد ٣٠ دقيقة ثم يبرد وتزال المكثف من الدورق ثم ينقل المحتوى إلــى قمع فصل سعة ١٢٥ ملل وتغسل جوانب الدورق ٣ مرات كل منـــها بواسطة ١٠ ملل بتروليم ايثر وتضاف إلى قمع الفصل ثم يضــاف ٢٠

ملل ماء مقطر وترج بشدة لدقيقة ثم يسمح بانفصال الطبقات وتــهمل الكبقة المائية السفلي لقمع فصل أخر ( ثاني) يحتوي علـــى ٢٠ ملـل بتروليم ايثير وترج بشدة لمدة دقيقتين ثم يســمح لانفصـــال الطبقــات وتعرف وتهمل الطبقة المائية .

يتم تجميع طبقات البترولي ايثير في قمـــع الفصـــل الأول ويتـم غسلها بواسطة ٢٠ ملل محلول كحولي مائي ( ١:١) ثم يسمح لانفصـــال الطبقات حيث تعرف وتهما الطبقة المائية السفلي ( تكر مرتيـــن ) وإذا تكون مستحلب يمكن كسره من خلال تبديل الماء بمحلول كحولي مـــائي وتعرف الطبقة المائية .

ويتم تجفيف المستخلص بامراره على عمود كبريتات الصوديــوم لا مائية ويجمع المترشح بوحدة الكيودرنا دانيش ويتم التركيز حتى ٥ ملل

٧- ينقي المستخلص المركز ( ٥ ملل ) باستخدام عمـــود (HgO- Cellitc Column) والمعد كالتالي : يؤخذ ١٠ جـــم مـــن كـــلا مـــن أكســيد الماغنسيوم والسلت بعد خلطهما جيدا أو بنسب متساوية وتوضع فـــي عمود زجاجي كروماتوجرافي أعلى الضوء السفلي له توضع ســـدادة من الصوف الزجاجي (Glass Wool Plug) ويتم تعبئه العمود بشـــدة (Fairly Tightly) بالتربيط المستمر على الجدران أثناء التعبئة أو بمساعدة الضغط ، ثم يتم تبليل العمود بواسطة ٤٠ ملل بتروليم ايـــثر أســفلها وحدة الكودرنا دانيش بأنبوبة تركـــيز ١٠ ملـــل لـــتر رفـــع وينقـــل المستخلص للعمود ثم تغسل الأنبوبة بكميات قليلة من البتروليم ايثر ثـم تضاف بدورها للعمود . ويتم استخدام ١٠٠ ملل بتروليم ايـــثر لـــتر على المستخلص ثم يتم تثبيت عمود سيندر ذو الثلاث كـــرات ويتـم تركيز العينة في حمام مائي يغلي ويتم التركيز حتى ( ٥ملـــل علـــى البارد) .

٨-يتم تنقية المستخلص باستخدام التفريد اللوني الدقيق ( Channal thin layer chromatography ) حيث يتم عجن ٥٠ جم مـــن أكســيد الألومنيــوم ( $AL_2O_3$) في دورق (Erlenmayer) سعة ٢٥٠ ملل بواسطة ٥٠ ملل مـــاء

وترج بهدوء حتى لا يؤدي الرج الشديد لتكوين فقاقيع هـــواء تخــرج أثناء الفرد تاركة ثقوب في طبقة الألومينا المفردة ويتم فـــرد العجينـــة على قنوات الشريحة الزجاجية ثم بواسطة اسباتيولا يتم فرد العجينـــة جيدا لملأ هذه القنوات وبمجرد جفافها تنشط في فرن علـــى درجـــة ١٣٠ م / ساعة ثم تبرد ويتم تنقيط المستخلص المركز على القنـــوات بشكل خط يبعد ٢,٥ سم من حافتها السفلية ثم توضع بكابينة الفصـــل للتشبع بالبخار لمدة ٣٠ دقيقة حيث يرتفع الأسيتونتريل عليها لارتفـاع ١,٥ سم ثم يغطي الكابينة وتطول لارتفاع ١٠سم مـــن خـــط البدايـــة وتزال بعدها الشريحة من الكابينة ويعلم على خط النهاية وتجفيف ثـــم توضع مرة أخرى في كابينة بها اسيتونتريل جديد وتطور مرة أخـــرى لارتفاع ١٥ سم ويعلم على خط النهاية ويجفف . ثـــم تكشـــط مـــادة الادمصاص بين الارتفاع ١٠ سم و ١٥ سم في كـــأس ســـعة ٢٥٠ ملل ويضاف إليها ٥٠ ملل داى إيثيل إيثر وتفتت طبقة الادمصـــاص جيدا بقضيب زجاجي ثم يصرف الداى إيثيل إيثر مـــن خـــلال قمـــع صغير به صوف زجاجي إلى أنبوبة تركيز متدرجة(١٠ ملـــل) بـــها كسر زجاج لمنع الفوران ويغسل الكأس جيدا ثلاث مرتـــا بحجـــم ٥٠ ملل بتروليم إيثر ( لغسل طبقة الادمصاص) ثم يثبت عمود ســـيندر ذو الكرات الثلاثة بوحدة الكودرنا دانيش وتوضع في حمام مـــائي يغلـــي للتبخير حتى ( ٥ملل ) أو الحجم المطلوب للتحليل.

جدول رقم(٢٨-٣) : طرق استخلاص عينات نباتية ومصنعة تبعا للنسبة المئوية لمحتوى الدهن والماء والسكريات في العينات البيئية والبيولوجية.

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| ١- الزبدة : butter | ٨١ | ١٥,٥ | - | ٦ |
| ٢- لبن خضن فرز | ٠,١ | ٩٠,٥ | - | ١ |
| ٣- الجبن : ازرق blue | ٣٠,٥ | ٤٠ | - | ٧ |
| brick | ٣٠,٥ | ٤١ | - | ٧ |
| شيدر cheddar | ٣٢,٢ | ٣٧ | - | ٧ |
| شيدر مبستر | ٣٠,٠ | ٤٠ | - | ٧ |
| cottage cr. | ٤,٢ | ٧٨,٣ | - | ٧ |
| Cottage unveamed | ٠,٣ | ٧٨,٣ | - | ٧ |
| كريمة cream | ٣٧,٠ | ٥١ | - | ٧ |
| parmeson | ٢٦,٠ | ٣٠ | - | ٧ |
| مطبوخة مبسترة | ٢٤,٠ | ٤٣,٢ | - | ٧ |
| سويسرى | ٢٨,٠ | ٣٩ | - | ٧ |
| سويسرى مطبوخ | ٢٦,٩ | ٤٠ | - | ٧ |
| ٤- الكريم نصف نصف | ١١,٧ | ٧٩,٧ | - | ٨ |
| خفيف | ٢٠,٦ | ٧١,٥ | - | ٨ |
| whipping | ٣٤ | ٦٠ | - | ٨ |
| لبن مثلج | ٥,١ | ٦٦,٧ | - | ٨ |
| sherbd | ١,٢ | ٦٧ | - | ١ |
| ٥- البان بقرى خام مبستر | ٣,٧ | ٨٧,٢ | - | ٨ |
| خام بالشيكولاته | ٣,٤ | ٨١,٥ | - | ٨ |
| فرز بالشيكولاته | ٢,٣ | ٨٢,٨ | - | ٨ |
| مكثف | ٨,٧ | ٢٧,١ | - | ٨ |
| خام مكثف | ٢٧,٥ | ٢,٠ | - | ٨ |
| عادى مجفف | ٠,٨ | ٣,٠ | - | ٢ |
| خام | ٠,٥ | | | ٨ |

تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| لبن فرز Skim | ٠,١ | ٩٠,٥ | – | ١ |
| goat | ٤,٠ | ٨٧,٥ | – | ٨ |
| ٦- التوت berries أسود | ٠,٩ | ٨٤,٥ | ٦,١ | ٣ |
| أسود معلب بالسكر | ٠,٧ | ٧٩,٢ | ١٥,٦ | ٤ |
| ازرق | ٠,٥ | ٨٣,٢ | ٩,٧ | ٣ |
| huckle | ٠,٦ | ٨١,٩ | ٩,٧ | ٣ |
| cran | ٠,٧ | ٨٧,٩ | ٤,٢ | ١ |
| بالصلصلة محلى | ٠,٢ | ٦٢,١ | ٤٣,٠ | ٤ |
| currants احمر ابيض | ٠,٢ | ٨٥,٧ | ٥,٧ | ٣ |
| goose | ٠,٢ | ٨٨,٩ | ٤,٢ | ١ |
| لوجان | ٠,٦ | ٨٣ | ٦,٠ | ٣ |
| Ras أسود | ١,٤ | ٨٠,٨ | ٧,٩ | ٣ |
| Ras أحمر | ٠,٥ | ٨٤,٢ | ٧,٢ | ٣ |
| الفراولة | ٠,٥ | ٨٩,٩ | ٥,٣ | ٣ |
| ٧- الموالح جريب فروت | ٠,١ | ٨٨,٤ | ٦,٥ | ٣ |
| ليمون | ٠,٣ | ٨٧,٤ | ٢,٢ | ١ |
| limes | ٠,٢ | ٨٩,٣ | ٠,٥ | ١ |
| برتقال | ٠,٣ | ٨٢,٣ | ٨,٨ | ٣ |
| تانجرين | ٠,٢ | ٨٧,٠ | ٨,٧ | ٣ |
| ٨- البطيخ كانتالوب | ٠,١ | ٩١,٢ | ٤,٢ | ١ |
| كاسابا | T | ٩١,٥ | ٧,٠ | ٣ |
| هنى ندى | ٠,٣ | ٩٠,٦ | ٧,٠ | ٣ |
| musk | ٠,٢ | ٩٢,٧ | ٥,٤ | ٣ |
| مانى | ٠,٢ | ٩٢,٦ | ٦,٠ | ٣ |
| ٩- الخمور تفاح pared | ٠,٧ | ٨٤ | ١١,١ | ٣ |
| تفاح صيفى | ٠,٤ | ٨٦,٥ | ٩,٤ | ٣ |
| تفاح شتوى | ٠,٣ | ٨٣,٦ | ١١,٢ | ٣ |
| تفاح ديهيدريت | ٠,٢ | ٢,٥ | – | ٢ |

## تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| تفاح مجفف | ١,٦ | ٢٤ | – | ٢ |
| ١٠- مشمش مشمش خام | ٠,٥ | ٨٥,٤ | ١٠,٤ | ٣ |
| مشمش مجفف | ١٦,٤ | ٧٤,٠ | ٠,٦ | ١ |
| ١١- موز موز | ٠,٢ | ٧٥,٧ | ١٩,٢ | ٤ |
| ١٢- كريز كريز حامضى | ٠,٣ | ٨٣,٧ | ٩,٥ | ٣ |
| كريز كميوت | ٠,٣ | ٨٠,٤ | ١١,٦ | ٣ |
| ١٣- بلح طبيعى مجفف | ٠,٥ | ٢٢,٥ | ٦١,٢ | ٤ |
| ١٤- تين تين خام | ٠,٣ | ٧٧,٥ | ١٦,٢ | ٤ |
| تين مجفف | ١,٣ | ٢٣,٠ | ٥٥ | ٤ |
| تين معلب كميوت | ٠,٣ | ٦٨,٥ | ٢٨ | ٤ |
| ١٥- عنب عنب Slip skin | ١,٠ | ٨١,٦ | ١١,٥ | ٣ |
| عنب adherent skin | ٠,٣ | ٨١,٤ | ١٤,٩ | ٣ |
| ١٦- جوافه جوافه | ٠,٦ | ٨٣,٠ | – | ١ |
| ١٧- مانجو مانجو | ٠,٤ | ٨١,٧ | – | ١ |
| ١٨- مانجو نيكتارين | ٣٥,٨ | ٤٣,٨ | – | ٢ |
| زيتون أسود وأخضر | ١٢,٧ | ٧٨,٢ | – | ١ |
| زيتون مخلل أخضر | ٣٥,٨ | ٧٨,٨ | – | ١ |
| زيتون مخلل أسود | ٢٠-٩ | ٨٤-٧٣ | – | ١ |
| باباز | ٠,١ | ٨٨,٧ | – | ١ |
| خوخ خام | ٠,١ | ٨٩,١ | ٨,٨ | ٣ |
| كمثرى خام | ٠,٤ | ٨٣,٢ | ٨,٩ | ٣ |
| persimmons | ٠,٤ | ٧٨,٢ | ١٥,٩ | ٣ |
| اناناس | ٠,٢ | ٨٥,٣ | ١١,٠ | ٣ |
| اناناس معلب كمبوت | ٠,١ | ٧٨,٠ | ١٨,٦ | ٤ |
| برقوق plum | ٠,٢ | ٨٦-٧١ | ٨٣ | ٣ |
| برقوق prune | ٠,٢ | ٧٨,٦ | – | ٣ |

تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| برقوق demsons | ٠,٢ | ٧٨,٨ | ٨,٧ | ٣ |
| pomegranate | ٠,٢ | ٨١,٠ | ١٣,٣ | ٣ |
| prunes مجفف | ٠,٦ | ٢٨,٠ | - | ٢ |
| raisin مجفف | ٠,٢ | ١٨,٠ | - | ٢ |
| البيض كامل خام | ١١,٥ | ٧٣,٦ | - | ١ |
| بياض خام | - | ٨٧,٦ | - | ١ |
| صفار خام | ٣٠,٦ | ٥١,٣ | - | ٧ |
| كامل مجفف | ٤١,٢ | ٤,١ | - | ٧ |
| بياض مجفف | ٠,٢ | ١٤,٦-٨,٨ | - | ٢ |
| أسماك وصدفيات خام | ٠,٥ | ٧٥,٨ | - | ١ |
| أسود خام | ١,٢ | ٧٩,٣ | - | ١ |
| كبير وصغير خام | ٢,٦ | ٧٧,٣ | - | ٥ |
| مخطط خام | ٢,٧ | ٧٧,٧ | - | ٥ |
| أبيض خام | ٢,٣ | ٧٨,٨ | - | ٥ |
| سمك ازرق خام | ٣,٣ | ٧٥,٤ | - | ٥ |
| سمك جاموسى خام | ٤,٢ | ٧٧,٤ | - | ٥ |
| سمك ازرق الرأس وأسود | ١,٦ | ٨١,٣ | - | ١ |
| سمك الزبدة الجنوبى | ١٠,٢ | ٧١,٤ | - | ٥ |
| خام | ٢,٢٠ | ٧٨,٢ | | |
| سمك القط | ٣,١ | ٧٨,٠ | - | ٥ |
| خام elmb | ٨,٨ | ٧٤,٩ | - | ٥ |
| سمك صدفى طرى خام | ١,٩ | ٨٠,٨ | - | ١ |
| سمك صدفى صلب | ٠,٩ | ٧٩,٣ | - | ١ |
| سمك صدفى معلب | ٠,٧ | ٨٦,٣ | - | ١ |
| سمك قد خام | ٠,٣ | ٨١,٢ | - | ١ |
| سمك قد مملح | ٠,٧ | ٥٢,٤ | - | ٢ |
| خام درع جامد | ١,٦ | ٨٠ | - | ١ |
| معلب | ٢,٥ | ٧٧,٢ | - | ١ |

تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| مقلم خام mullet | ٦,٩ | ٧٢,٦ | - | ٥ |
| لحوم عضلات حمراء | ٢,٢-١,٤ | ٨٤-٧٨ | - | ١ |
| لحوم خام | ٢,٢-١,٨ | ٨٥-٧٩ | - | ١ |
| لحوم خام معلب | ٢,٢ | ٨٢,٢ | - | ١ |
| perch خام | ١,٥-١,٢ | ٧٩,٧ | - | ١ |
| perch اصفر خام | ٠,٩ | ٧٩,٢ | - | ١ |
| perch ابيض خام | ٤,٠ | ٧٥,٧ | - | ٥ |
| pick | ١,٢-٠,٩ | ٨٠-٧٨ | - | ١ |
| bollock | ٠,٩ | ٧٧,٤ | - | ١ |
| pomopans | ٩,٥ | ٧٠,٩ | - | ٥ |
| سمك حجرى | ١,٨ | ٧٦-٦٤ | - | ١ |
| سالمون خام | ١٥,٦-٣,٧ | ٧٦-٦٤ | - | ٥ |
| سالمون معلب صلب وسائل | ١٤-٥,٢ | ٧١-٦٤ | - | ٥ |
| سردين ساردين معلب بزيت | ٢٤,٤ | ٥٠,٦ | - | ٥ |
| سردين معلب صلب | ١١,١ | ٦١,٨ | - | ٥ |
| سردين معلب طبيعى | ١٢,٥ | ٦٥,٢ | - | ٥ |
| Scallops خام | ٠,٢ | ٧٩,٨ | - | ١ |
| bass خام | ٠,٥ | ٧٦,٣ | - | ١ |
| Shad خام | ١٠,٠ | ٧٠,٤ | - | ٥ |
| سمك خام | ٠,٨ | ٧٨,٢ | - | ١ |
| سمك خام | ٠,٧ | ٦٥,٠ | - | ٢ |
| سمك معلب جاف | ١,١ | ٧٠,٤ | - | ١ |
| Skete خام | ٠,٧ | ٧٧,٨ | - | ١ |
| Smelt خام | ٢,١ | ٧٩,٠ | - | ٥ |
| Sword سمك خام | ٤,٠ | ٧٥,٩ | - | ٥ |
| brook trout خام | ٢,١ | ٧٧,٧ | - | ٥ |

## تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| بذرة القطن | ٠,٩ | ٩,٤ | - | ٢ |
| تين لوبيا | ٣,٢-٢,٥ | ١,١-٩,٦ | - | ٢ |
| جراس هاى | ٣,١-٩٥ | ١١ | - | ٢ |
| Lespedera هاى | ٢,٦-١,٤ | ١١ | - | ٢ |
| ناتيفى هاى | ٣,٥-٢,٧ | ١٢ | - | ٢ |
| OAT هاى | ٣,٥-٢,٧ | ١٢ | - | ٢ |
| برسيم واعشاب ماصه | ٣,٥ | ١٠ | - | ٢ |
| pea هاى | ٣,٢ | ١٠,٨ | - | ٢ |
| hulls pea | ١,٠ | ٧,٦ | - | ٢ |
| panut هاى | ٣,٣ | ٨,٦ | - | ٢ |
| panut وبالنت | ١٢,٦ | ٨,٠ | - | ٧ |
| صويا | ٧-١,١ | ١٢-٨,٥ | - | ٧ |
| hay شعير | ٣,٤-٢,٤ | ٩,٦ | - | ٢ |
| رد نوب هاى | ٢,٣ | ٩ | - | ٢ |
| hulls الارز | ٠,٨ | ٨ | - | ٢ |
| علف سورحم | ٢,٥ | ٣٥-١١ | - | ٢ |
| علف سور م | ٢,٥ | ٣٥-١١ | - | ٢ |
| سودان جراس هاى | ١,٦ | ١١ | - | ٢ |
| عيدان قصب السكر الجافه | ٠,٦ | ٥,٨ | - | ٢ |
| timothy هاى | ٤,٦-٢,١ | ١١,٨ | - | ٢ |
| Vetch هاى | ٢,٦-١,١ | ١٢-٨ | - | ٢ |
| الفا الفا | ١,٠ | ٧٤,٦ | - | ١ |
| بنجر وسكر | ٠,١ | ٨٣,٦ | - | ١ |
| عشب | ١,٠ | ٦٥,٨ | - | ٢ |
| برسيم | ١,٧-٠,٥ | ٦٥,٦ | - | ١,٢ |
| علف ذرة | ١,٣-٠,٣ | ٩٠-٥٩ | - | ١,٢ |
| ذرة | ٠,٤ | ٧٧,٩ | - | ١ |
| hespeaeza | ١,٠ | ٦٣,٤ | - | ٢ |

## تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| مطحون حبوب ذرة | ٣,٩ | ١٢ | – | ٢ |
| مطحون ذرة | ٢,٥ | ١٠,٢ | – | ٢ |
| بذور قطن كاملة | ٢٣,٠ | ٧,٣ | – | ٧ |
| بذور قطن | ١,٢ | ٨,٤ | – | ٢ |
| مطحون بذور قطن | ٧,٢ | ٦,٥ | – | ٢ |
| مطحون crab | ٢,٩ | ٨,٠ | – | ٢ |
| مطحون سمك | ٧,٩ | ٧,٧ | – | ٢ |
| مطحون سمك مذيب | ٢,٩ | ٨,٤ | – | ٢ |
| بذور Flax | ٣٦,٤ | ٦,٤ | – | ٧ |
| مطحون بذور عدس | ٦,٣ | ٨,٧ | – | ٢ |
| مطحون بذور مذيب millet | ٢,٩ | ٩,٦ | – | ٢ |
| حبوب كاملة | ٣,٣ | ٩,٣ | – | ٢ |
| حبوب milo | ٢,٩ | ١٠,٦ | – | ٢ |
| حبوب ارز | ١,٨ | ١١,٤ | – | ٢ |
| ارز مضروب | ٠,٤ | ١٢,٢ | – | ٢ |
| ارز bran | ١٣,٤ | ٩,٩ | – | ٢ |
| حبوب rye | ١,٧ | ١٠,٠ | – | ٢ |
| Rye midding & screening | ٣,٨ | ٩,٨ | – | ٢ |
| حبوب سورجم | ٣,٣ | ١١ | – | ٢ |
| بذور فول صويا غير ناضجه | ٥,١ | ٦٩,٢ | – | ٢ |
| بذور فول الصويا ناضجه | ١٧,٧ | .١٠ | – | ٧ |
| زيت فول صويا مطحونه | ٥,٧ | ٨,٣ | – | ٢ |
| زيت فول صويا المذيب | ١,٦ | ٨,٤ | – | ٢ |
| طماطم بوماس مجفف | ١٤,٨ | ٥١,٧ | – | ٢ |
| حبوب قمح كاملة | ٢,٦-١,٧ | ١٠ | – | ٢ |
| خام wheat bran | ٥,٠ | ٩,٤ | – | ٢ |
| حبة قرع خام | ١٠,٩ | ١١,٥ | – | ٧ |
| wheat bran & screening | ٤,٩ | ٩,٢ | – | ٢ |

تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| welnuts انجليزى | ٥٩,٣ | ٣,١ | – | ٧ |
| زيـــوت – شـــحوم– اوليومارجارين | ٨١ | ١٥,٥ | – | ٦ |
| مايونيز | ٧٩,٩ | ١٥,١ | – | ٦ |
| مايونيز عادى | ٤٢,٢ | ٤٠,٦ | – | ٦ |
| أنواع عادية | ٦٠-٣٩ | ٣٩-٢٧ | – | ٦ |
| انواع اقل سعرية | ١٦-٠,٢ | ٩٥-٦٨ | – | ٦ |
| خضروات Artichoke | ٠,٢ | ٨٥,٥ | – | ١ |
| أسبرجس | ٠,٢ | ٩١,٧ | – | ١ |
| نقوليات وpcas ناضجه | ٤,٨ | ١٠,٧ | – | ٧ |
| لوبيا – عين سوداء | ١,٥ | ١٠,٥ | – | ٢ |
| عدس | ١,١ | ١٨,١ | – | ٢ |
| lima | ١,٦ | ١٠,٣ | – | ٢ |
| Beas | ١,٣ | ١١,٧ | – | ٢ |
| pints | ١,٢ | ٨,٣ | – | ٢ |
| احمر | ١,٥ | ١٠,٤ | – | ٢ |
| ابيض | ١,٦ | ١٠,٩ | – | ٢ |
| Sneb-beaus سمعى او اصفر | ٠,٢ | ٩١,٤ | – | ١ |
| beets احمر | ٠,١ | ٨٧,٣ | – | ١ |
| beets اخضر | ٠,٣ | ٩٠,٩ | – | ١ |
| فول بلدى | ٠,٤ | ٧٢,٣ | – | ١ |
| بروكلى عام | ٠,٣ | ٨٩,١ | – | ١ |
| Sprouts brussels | ٠,٤ | ٨٥,٢ | – | ١ |
| كرنب عادى | ٠,٢ | ٩٢,٤ | – | ١ |
| كرنب احمر | ٠,٢ | ٩٠,٢ | – | ١ |
| كرنب صينى | ٠,١ | ٩٥,٠ | – | ١ |

## تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| عشب pasturc | ١,١-٠,٨ | ٧٦-٧٠ | – | ٢ |
| rape | ٠,٦ | ٨٣,٦ | – | ١ |
| Rue frddor | ٠,٨ | ٧٧,٧ | – | ١ |
| سورخم حلو | ١,٠ | ٧٥,١ | – | ١ |
| فول صويا | ١,١ | ٧٥,٦ | – | ١ |
| قصب سكر | ١,٠ | ٧٨,٣ | – | ١ |
| timothy | ١,٠ | ٦٨,٧ | – | ٢ |
| الفا الفا Silages | ٢,٥-١,٤ | ٦٧-٤٦ | – | ٢ |
| تفاح | ١,٣ | ٧٩ | – | ١ |
| برسيم | ١,٣-٠,٩ | ٧,٦-٦٠ | – | ٢ |
| سورجم | ٠,٩ | ٧٥-٦٩ | – | ٢ |
| ذرة | ٠,٩-٠,٥ | ٨١-٧١ | – | ٢,١ |
| ذرة سكرية | ١,٠ | ٧٨ | – | ١ |
| ذرة ear | ١,٧ | ٥٤ | – | ٢ |
| fill pea | ١,٢ | ٧٢,١ | – | ٢ |
| مركزات منتجات تلونة بذور الفا الفا | ٩,٩ | ٩,٧ | – | ٢ |
| تفاح بومباج جاف | ٥,٠ | ١٠,٦ | – | ١ |
| تفاح بوماج رطب | ١,٣ | ٧٨,٩ | – | ١ |
| شعير | ١,١-١,٠ | ١٠,٩ | – | ٢ |
| جاف beet pulp | ٠,٨ | ٨ | – | ٢ |
| حبوب | ٦,٧ | ٧,٢ | – | ٢ |
| buck wheat | ٢,٤ | ٩,٤ | – | ٢ |
| ذرة | ٤-٣,٦ | ٣١-١١ | – | ٢ |
| ذرة | ٥,٢ | ١٢ | – | ٢ |

## تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| carrots | ٠,٢ | ٨٨,٢ | – | ١ |
| قرنبيط | ٠,٢ | ٩١,٠ | – | ١ |
| Celeory | ٠,١ | ٩٤,١ | – | ١ |
| سويسرى chard | ٠,٣ | ٩١,١ | – | ١ |
| فرنسى Chicory | ٠,١ | ٩٥,١ | – | ١ |
| اخضر Chicory | ٠,٣ | ٩٢,٨ | – | ١ |
| ورق وسوق collards | ٠,٧ | ٨٦,٩ | – | ١ |
| ذرة – حلو – ابيض اصفر | ١,٠ | ٧٢,٧ | – | ١ |
| لوبيا غير ناضجة | ٠,٨ | ٦٦,٨ | – | ٢ |
| cress | ٠,٧ | ٨٩,٤ | – | ١ |
| pered Cuvumber | ٠,١ | ٩٥,١ | – | ١ |
| اخضر dandelion | ٠,٧ | ٨٥,٦ | – | ١ |
| Egg plant | ٠,٢ | ٩٢,٤ | – | ١ |
| أسكارول | ٠,١ | ٩٣,١ | – | ١ |
| ثوم cgoves | ٠,٢ | ٦١,٣ | – | ٢ |
| احمر خام harse radish | ٠,٣ | ٧٤,٦ | – | ١ |
| اوراق وسوق Kale | ٠,٨ | ٨٧,٥ | – | ١ |
| Kohiaabi | ٠,١ | ٩٠,٣ | – | ١ |
| خص (راسى) | ٠,١-٠,٣ | ٩٤,٥ | – | ١ |
| خص (كله) | ٠,٢ | ٩٤,٨ | – | ١ |
| عيش الغراب | ٠,٣ | ٩٠,٤ | – | ١ |
| مسطردة خضراء | ٠,٥ | ٨٩,٥ | – | ١ |
| ملوخية | ٠,٣ | ٨٨,٩ | – | ١ |
| بصل ناضج | ٠,١ | ٨٩,١ | – | ١ |
| بصل أخضر | ٠,٢ | ٨٩,٤ | – | ١ |
| بقدونس parsley | ٠,٦ | ٨٥,١ | – | ١ |

تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| porsnips | ٠,٦ | ٨٥,١ | – | ١ |
| podded - beas | ٠,٥ | ٧٩,١ | – | ١ |
| غذائى | ٠,٢ | ٨٣,٣ | – | ١ |
| غير ناضج لخضر | ٠,٤ | ٧٨,٠ | – | ١ |
| فلفل اخضر حلو | ٠,٢ | ٩٣,٤ | – | ١ |
| unpopped popcorn | ٤,٧ | ٩,٨ | – | ١ |
| بطاطا حلوة | ٠,٤ | ٧٠,٦ | – | ٢ |
| بطاطا بيضاء | ٠,١ | ٧٩,٨ | – | ١ |
| pumpkin | ٠,١ | ٩١,٦ | – | ١ |
| radishes | ٠,١ | ٩٤,٥ | – | ١ |
| rhubarb | ٠,١ | ٩٤,٨ | – | ١ |
| rutabages | ٠,١ | ٨٧,٠ | – | ١ |
| لفت | ٠,٢ | ٩١,٥ | – | ١ |
| سبانخ | ٠,٣ | ٩٠,٧ | – | ١ |
| Squash صيفى | ٠,١ | ٩٤,٠ | – | ١ |
| Squash شتوى | ٠,٣ | ٨٥,١ | – | ١ |
| طماطم | ٠,٢ | ٩٣,٥ | – | ١ |
| طماطم | ٠,٢ | ٩٣,٥ | – | ١ |
| لفت اخضر بساق | ٠,٣ | ٩٠,٣ | – | ١ |
| uotar crees بوقة | ٠,٣ | ٩٣,٣ | – | ١ |
| عامة علف وعشب وبقوليات | ١,٥-٢,٥ | ٦-٤٣ | – | ٢ |
| علف – برسيم | ٠,٥-١,٣ | ٦٠-٨٠ | – | ٢ |
| برسيم علف | ٢,٠ | ٩,٦ | – | ٢ |
| شعير علف | ٢,٠ | ٨,١ | – | ٢ |
| blay جراس bermida | ١,٨ | ٩,٣ | – | ٢ |
| من برسيم | ٢-٣,٦ | ٧-١٢ | – | ٢ |
| ذرة علف | ١,٤-٢,٢ | ٩-٣٩ | – | ٢ |
| ذرة | ١-١,٦ | ٩,٤-٤١ | – | ٢ |

تابع جدول رقم(٢٨-٣) :

| المنتج بالعينة | ٪ الدهن | ٪ الماء | ٪ السكر | رقم الطريقه |
|---|---|---|---|---|
| سمك بحرى خام | ١٠,٠ | ٧٠,٦ | – | ٥ |
| سمك بحرى خام | ٢٠-٥٤,٥ | ٣٧-٦٥ | – | ٥ |
| سمك بحرى برأس صلب | ١١,٤ | ٦٦,٣ | – | ٥ |
| تونه خام | ٣-٤,١ | ٧١ | – | ٥ |
| تونه معلبه فى الزيت | ٢٠,٥ | ٥٢,٦ | – | ٥ |
| تونه معلبه بالماء | ٠,٨ | ٧٠,٠ | – | ١ |
| سمك خام | ٥,٦ | ٧٦,٧ | – | ٥ |
| سمك ابيض بحرى خام | ٨,٢ | ٧١,٧ | – | ٥ |
| سمك بحرى مدخن | ٧,٣ | ٦٨,٢ | – | ٥ |
| almond nuts جاف | ٥٤,٢ | ٤,٧ | ٤,٤ | ٧ |
| برازيلى | ٦٦,٩ | ٤,٦ | ١,٥ | ٧ |
| buternit | ٦١,٢ | ٣,٨ | – | ٧ |
| ceshew | ٤٥,٧ | ٥,٢ | ٦,٨ | ٧ |
| ehestnuts طازج | ١,٥ | ٥٢,٥ | ٦,٤ | ٢ |
| ehestnuts مجفف | ٤,١ | ٨,٤ | – | ٧ |
| coconut طازج | ٣٤,٧ | ٤٦,٩ | ٥,٠ | ٧ |
| coconut رطب | ٢٨,٦ | ١٧,٣ | ٣٢,٠ | ٧ |
| coconut مجفف | ٦٤,٩ | ٣,٥ |  | ٧ |
| hcckory | ٦٨,٧ | ٣,٣ | – | ٧ |
| macadamia | ٧١,٤ | ٣,١ | ٢,٧ | ٧ |
| peanuts خام | ٤٧,٥ | ٥,٦ | – | ٧ |
| بدون جلد خام | ٤٨,٤ | ٥,٤ | – | ٧ |
| زبده | ٤٩-٥١ | ١,٧-١,٨ | – | ٧ |
| بدكان | ٧١,٢ | ٣,٤ | ٣,٩ | ٧ |
| pistachios | ٥٣,٧ | ٥,٣ | ٦,١ | ٧ |
| walnuts اسود | ٥٩,٣ | ٣,١ | – | ٧ |

# مصطلحات



## (A)

| | |
|---|---|
| abraded | كشط |
| absorption | الامتصاص |
| acaricide | مبيد أكاروسى |
| accidental residue | المخلفات العرضية |
| accuracy | دقة |
| acidophile | محب للحموضة |
| acidosis | الحامضى ( الحموضة ) |
| activation | تنشيط |
| active ingerdient( a.i. ) | مادة فعالة |
| acute residute | المتبقي الفعلي(مخلفات ) |
| additive | اضافى |
| additive action | فعل اضافي |
| adherence | التصاق |
| adhesive | مادة لاصقة |
| adhesion | الالتصاق |
| adjuvant | مادة اضافية |
| aerobic | هوائى |
| adipositas cordis | التهاب النسيج الدهنى |
| agricultural chemicals | الكيماويات الزراعية |
| agricultural chemicals of crop persistence | الكيماويات الزراعية الثابتة علىالمحاصيل |
| agricultural chemicals of Soil persistence | الكيماويات الزراعية الثابتة علىالتربة |
| agricultural chemicals of Water pollution | الكيماويات الزراعية الملوثة للماء |
| air elutriation | تنقية الهواء |
| airless spray | الرش الهوائي |
| air pollution | تلوث الهواء |
| air quality standerd | النوعية القياسية للهواء |
| alkali flame thermionic detctor (AFTD) | كشاف الايونات الحرارى ذو اللهب القلوي |
| aikalosis | التحلل القلوي |
| allergec reaction test | اختبار قياس الحساسية |
| allergec test | اختبار الحساسية |
| alteration | التبديل |
| amount of residue | كمية المخلفات |
| angle of contact | زاوية التماس |
| aninonic group | المجموعة الايونية |
| anticaking agent | مادة مانعة للتعجن |
| applicable concentration | التركيز المستخدم |
| application | التطبيق |
| application dosage | الجرعة المستخدمة |
| application rate | معدل الاستخدام |
| application time | وقت التطبيق |
| aquatic life | الحياة المائية |
| aqueous solution | محلول مائي |
| aromatic ring | حلقة عطرية |
| assay of residue | تقدير المخلفات |

## (B)

| | |
|---|---|
| background residue | المخلفات القديمة |
| behavior in soil | السلوك في التربة |
| behavior pattren | نمط السلوك |
| biochemical oxygen demand (BOD) | الأوكسجين الحيوى الكيماوي المطلوب |
| biodegradation | الانهيار الحيوى |
| biological breakdown | الهدم الحيوى |
| biological concentration | التركيز الحيوى |
| biological magnification | التضخم الحيوى |
| bleeding | الادماء - الانزاف |
| blotch | بترقع لطخة |
| boiling point | نقطة الغليان |
| brain stem | ساق المخ |
| breakdown | التحطم . |
| bulk density | الكثافة الظاهرية |

## (C)

| English | Arabic |
|---|---|
| caking | التعجن |
| calibration | منحنى المعايرة |
| carbamate insecticide | مبيد كاربامانى |
| carrier | مادة حاملة |
| catabolin | الايض الهدمى |
| caucative agent | عامل مسبب |
| chemical control | المكافحة الكيماوية |
| chmical decomposition | التحلل الكيماوى |
| chemical injury | الضرر الكيماوى |
| chemical name | الاسم الكيماوي |
| chronic intoxication | تسمم مزمن |
| calssification | تقسيم - تصنيف |
| coarse dust | مسحوق خشن |
| coefficient of selectivity | معامل الاختيارية |
| coefficient of viscosity | معامل اللزوجة |
| cohesive force | قوة الالتصاق |
| combination | الخلط |
| combined application | التطبيق المشترك |
| common name | الاسم الشائع |
| compatibility | القابلية للخلط |
| concentrate application | استخدام المركزات |
| conjugation | الاقتران |
| conjunctive | رابط |
| contact angle | زاوية التماس |
| contamination | التلوث |
| conventional | تقليدي |
| convulsive seizure | نوبة تشنجية |
| corrosion | تآكل |
| critical period | الفترة الحرجة |
| cylinder-type granule | المادة حبيبة الاسطوانية |

## (D)

| English | Arabic |
|---|---|
| decarboxylation | فقد مجموعة الكربوكسيل |
| decomposition | التحلل |
| decomposition product | ناتج التحلل |
| degradation and persistence curve | منحنى الانهيار والثبات |
| degradation product | ناتج الانهيار |
| degradative pathway | مسار الانهيار |
| delivery | توزيع |
| deposit distribution | توزيع الراسب |
| deposit efficiency | كفاءة الاستقرار للرواسب |
| deposition | الاستقرار |
| deposit ratio | معدل الترسيب |
| derivative | مشتق - مادة ثانوية |
| desiccant | مادة مجففة |
| desorption | الانفراد |
| detoxcation | فقد السمية |
| detoxcation method | طريقة ازالة السمية |
| detoxcation therapy | علاج ازالة السمية |
| diffusion | الانتشار |
| diffusion coefficient | معامل الانتشار |
| diluent | مادة جافة |
| dilution | تخفيف |
| dilution ratio | معدل التخفيف |
| dipping method | طريقة النقع أو الغمر |
| disappearance curve | منحى الاختفاء |
| dispersion | التشتت |
| disposal | التخلص من النفايات |
| disipation | اختفاء |
| dissociation factor | عامل التفكك |
| distribution | توزيع |
| dose | الجرعة |
| drift | انتشار الرياح |
| Drift hazard | خطر انتشار الرياح |
| duea mater | الأم الجافية |
| dust diluent | مسحوق مجفف |

## (E)

| | | | |
|---|---|---|---|
| ecosystem | النظام البيئى | emulsion | مستحلب |
| electric charge | شحنة كهربية | endbain | الدماغ الانتهائى |
| electron transport system | نظام نقل الالكترونات | environmenral poisoning | التسمم البيئى |
| electrophoresis | الهجرة الكهربية | environmenral contaimination ( Pollution ) | التلوث البيئى |
| elimination | ازالة | environmental quality standerd | قياس نوعية البيئة |
| elution | ازاحة - تحريك | erosion | تآكل |
| elutriation | ترويق | evaporation | تبخير |
| emission standred | معايير الانبعاث | extraction | الاستخلاص |
| emulsibility | القابلية للاستحلاب | | |
| emulsifier | مادة مستحلبة | | |
| emulsifying agent | مادة تساعد على الاستحلاب | | |

## (F)

| | | | |
|---|---|---|---|
| fine granule | حبيبات ناعمة | flame thermionic dector (FTD) | كاشف الاشعاع الايونى حرارى |
| flame ionization dector (FID) | كاشف الاشعاع الايونى | flowability | القابلية للانسياب |
| flame photometric dector (FPD) | كاشف الاشعاع الضوئي (اللهب) | formulation | مستحضر المبيد |

## (G)

| | | | |
|---|---|---|---|
| general behavior | السلوك العام | grinding | يطحن- مطحون |
| global ecosystem | النظام البيئي الشامل | guideline - index | الدليل |

## (H)

| | | | |
|---|---|---|---|
| high temperature incinteration | الحرق في درجات الحرارة العالية | hydrophilic-lipophil balance | التوازن المائى الدهنى |
| hydrolysate | منحل بالماء (هيدروليزات ) | hydrophilic property | صفات حب الماء |
| hydrolytic cleavage | ناتج عن الانحلال المائي | htdrophobic property | صفات حب الدهون |
| hydroide ion | ايون الايدريد | hydroxylation | الهيدروكسلة |
| hydrolysis | التحلل المائى | hydroxy group | مجموعة الايدروكسيل |

## (I)

identification تعريف
impurity شوائب
inactivation تعطيل النشاط
incidence حدوث - ورود
incorporation اندماج
induction تأثير أو فعل
inert خامل
intret ingredient مادة خاملة
infilrate يرشح - رشاحة
inhibition تثبيط
injection حقن
inorganic غير عضوى
in situ فى موضعة
intermediate metabolite ناتج تمثيل وسيط
internal residue بقايا داخلية
inversion انقلاب
irradiation تشعيع
isolation عزل
isomer مشابه
isomerization تشابة
isozyme شبيه الانزيم

## (K)

kuderna-danish evaporative concentrator جهاز تبخير لتركيز المستخلصات

## (L)

latent period الفترة المتأخرة
leakage التسرب
ligament الرباط
liquid fromulation مستحضر سائل
liquid medium وسط سائل
low volume حجم القليل
lytic reaction تفاعل انحلالي

## (M)

maceration تقطيع
main effect التأثير الرئيسى
masa transfer انتقال الكتلة
metabolic product ناتج ايضى (ناتج تمثيلى
metabolism التمثيل ( الايض)
metabolite ناتج تمثيل
method of multiplying the peak height by the half-wide
طريقة ضرب ارتفاع قمة المنحني في نصف العرض
minimum detectable amount
أقل كمية يمكن تقديرها
mist spray رش على صورة رذاذ
mixing خلط
mixture مخلوط
mode of action طريقة أو كيفية الفعل
moisture content محتوى الرطوبة
molecular weight الوزن الجزيئى
monitoring تحكم

## (N)

nature conservation صيانة طبيعية

## (O)

| | |
|---|---|
| overall treatment | معاملة مباشرة |
| oxidation | الاكسدة |
| oxident | مادة مؤكسدة |
| ozonosphere | الطبقة الاوزونية |

## (P)

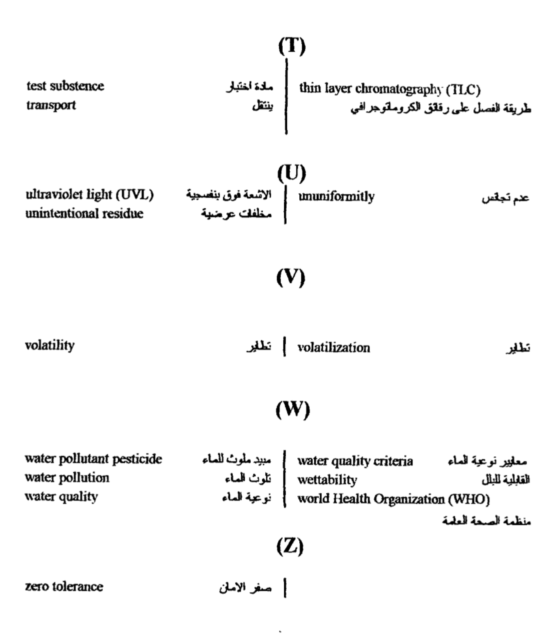
| | |
|---|---|
| parent compound | مركب اساسي |
| paresthesia | تشويش الحس |
| particle size | حجم الجسيمات |
| particle size distribution | توزيع حجوم الجسيمات |
| paste | معجون( عجينة) |
| penetration | نفاذية |
| pesticide pollution | التلوث بالمبيدات |
| pesticide poisoning | التسمم بالمبيدات |
| pesticide residue | مخلفات المبيدات |
| photolysis | انحلال بالضوء |
| photosynthssis | تخليق أو بناء ضوئي |
| poison | سم |
| *pollution* | تلوث |
| polymerization | البلمرة( تضاعف الاصل) |
| primary emission | انبعاث أولي |

## (R)

| | |
|---|---|
| rapid action | الفعل السريع |
| rate constant | ثابت المعدل |
| recombination | اعادة الاتحاد |
| registration | تسجيل |
| *residual activity* | نشاط المتبقيات |
| residual persistence | ثبات المخلفات |
| residual toxicity | سمية المخلفات |
| residue | المخلفات |
| residue analysis | تحليل المخلفات |

# (S)

| | |
|---|---|
| shortwavelength light | ضوء ذوموجات قصيرة |
| side-effect | تأثير جانبي |
| significant difference | اختلاف معنوي |
| sinuses | جيوب |
| smog | ضبخن |
| smoking | تدخين |
| solubility | الذوبان |
| solution | محلول |
| solvent | مذيب |
| solubilizaton | الذوبانية |
| specific geavity | الكثافة النوعية |
| spot | بقعة، لطخة |
| stability | ثبات |
| stablizer | مثبت |
| standerd dwviation | الانحراف القياسي |
| standerd substance | مادة قياسية |
| stripping=extracting operation | عملية الاستخلاص |
| substrate | مادة تفاعل |
| surface tension | الجذب السطحي |
| synergism | تنشيط |
| spary | رش |
| speader facor | عامل الانتشار |



## (T)

test substence — مادة اختبار
transport — ينتقل
thin layer chromatography (TLC) — طريقة الفصل على رقائق الكروماتوجرافي

## (U)

ultraviolet light (UVL) — الاشعة فوق بنفسجية
unintentional residue — مخلفات عرضية
ununiformitly — عدم تجانس

## (V)

volatility — تطاير
volatilization — تطاير

## (W)

water pollutant pesticide — مبيد ملوث للماء
water pollution — تلوث الماء
water quality — نوعية الماء
water quality criteria — معايير نوعية الماء
wettability — القابلية للبلل
world Health Organization (WHO) — منظمة الصحة العامة

## (Z)

zero tolerance — صفر الامان

# المراجع



# المراجع العربية

**الملوثات البيئية والسموم**
**الديناميكية و إستجابة الجهاز الهضمي لها**
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
**دار الفجر للنشر و التوزيع**

**ديناميكية السموم والملوثات البيئية**
**و إستجابة الجهاز التنفسي والدوري لها**
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
**دار الفجر للنشر والتوزيع**

**التلوث البيئي والسموم**
الديناميكية وإستجابة الجهاز العصبي لهما
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
**دار الفجر للنشر والتوزيع**

**السموم والملوثات البيئية**
الديناميكية وإستجابة الجهاز البول تناسلي لها
أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي
أ.د.عصمت محمد كامل
**دار الفجر للنشر والتوزيع**

**أسس علم السموم**
**أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي**
**دار الفجر للنشر والتوزيع**

**التحليل الدقيق**
**لمتبقيات السموم والملوثات البيئية**
**في مكونات النظام البيئي**
**أ.د. فتحي عبد العزيز عفيفي**
**دار الفجر للنشر والتوزيع**

**REFERENCES**


Burck, K.T.Liu and J.W. Larrick.(1988):Oncogenes, an Introduction to the Concept of Carcinogenes. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg.

Casarett and Doull's ( 1996 ): Toxicology : The Basic Science of Poisons,4th Edition. Pergmon Press, New York XIII v+1033 pages

Casida, J.E. (1963) Mode of Action of Carbamates. Ann Rev. Entomol, 8,39-58.

Cohen, M.G. (Ed). (1986): Target Organ Toxicity Vol. I and II CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.

Cooper, C.S. and P.L.Grover (Eds)1990: Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis (Vols I & II).Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Cremlyn ,R.( 1979) : Pesticides ,Preparation , and Mode of Action . John Wiely and Sons Chichester. New York. Brisbone. Toronto.

Du Bois, K.P. and Geiling, E.M.K. (1959) Text book of Toxicology. Oxford University Press, Oxford, 302 PP.

Doll,R. and R. Peto.(1981): The causes of cancer. Oxford University Press, New York.

Edwards, C.A.(1973) Persistent Pesticides in the Environment, CBC Press. London, 170 PP.

Fest C. and Schmidt ,K.J. (1973) : The Chemistry of Organophosphorus Pesticides , Reactivity , Synthesis , Mode of Action ,Toxicology Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin.

Fifeld F. W. and Haines P.J. (1995) : Environmental Analytical Chemistry , Blackie Academic and Professional , London 1st Edn.

Glaister, J.R. (1986): Principles of Toxicological Pathology Taylor and Francis London/Philadelphia.

Haley, T.J. and W.O. Berndt (Eds). (1987): Handbook of Toxicology. Hemisphere, Washington, D.C.

Hammett, L.P. (1970): Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York.

Hansch, C. and A.Leo. (1979): Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. Wiley, New York.

Hathcock, J.N.(1982) Nutrional toxicology. Academic Press, New York.

Halery, T.J. and Berndt, W.O. (1987) Handbook of Toxicology.Hemisphere Publishing Cororation ,Washington,157 pp .

Haque, R. and Freed, V. (1975) Environment dynamics of pesticides. Plenum press, New York and London,365pp.

Hayes, W.S. (1975) Toxicology of pesticides,
Williams & Wilkins Company, 573 pp.

Hayes, A.W. (1989) principles and methods of
toxicology, 2 nd Ed. Raven press, New York.

Hayes, J.D., pickett, C.B. and Mantle, T.J. (1990)
Glutathione- S-Transferase and Drug
Resistance, Taylor and Francis, London.

Heath, D.F. (1961) Organophosphorus poisons .
Anticholinesterases and Related
Compounds. Pergmon press. Oxford, 403 pp.

Hodgson, E. and Levi, P.E. (1987) A Text book of
modern toxicology. Elsevier Science
Publishers, New York.

Hodgson, E. and Levi, P.E. (1994) Introduction to
biochemical toxicology. Appleton & Lange,
Norwalk, Connecticut.

Kato, R., Estabrook, R.W. and Cayen, M.N. (1989)
Xenobiotic metabolism And Disposition.
Taylor and Francis, London.

Keith Snell and B. Mullock(1987): Biochemical
toxicology: a practical approach. IRL Press
Limited, Oxford England, xv+ 286 pages.

Kenneth A. Hassall (1987): The Chemistry Of Pesticides
Their Metabolism , Mode of Action and Uses
in Crop Protection
English Language Book Society /
Macmillan

Loomis, T.A. (1974) Essentials of Toxicology. 2 nd
Ed. Lea & Febiger, Philadelphia.

Matsumura, F. (1975): Toxicology of Insecticides.
Plenum Press, New York, 615 pp.

Matteis, F. and E.A. Lock (Eds).(1987): Selectivity
and molecular mechnisms of toxicology. The
Mac Millan Press Ltd, Hampshire and
London.

Matthews, John C.(1993): Fundamentals of receptor,
enzyme and transport Kinetics. CRC Press,
Boce Raton, 167 pages.

Michael J. D. and Mannfred A. (1995) :CRC Hand book of
Toxicology
CRC Press Boca Raton New York London
Tokyo

Moriarty, F. (1998): Ecotoxicology: the study of
Pollutants in ecosystems, 2 nd Edition.
Academic Press, London, 289 Pages.

Negherbon, W.O. (1959) Hand book of Toxicology.
VOL III. Insecticides, Saunders,
Philadelphia, pennsy Lvania, 854 pp.

O'Brien R.D. (1960) Toxic Phosphorus esters.,
Academic Press, New york, 434 pp.

O'Brien R.D. (1967) Insecticides action and
Metabolism. Academic Press, New York and
London.

O'Brien (1970) Biochemical Toxicology of
Insecticides. Academic Press, New York.

Ramade, F. translated by L.J.M. Hodgson.(1987):
Ecotoxicology. John Wiley & Sons, London,
x+ 262 Pages.

Raymound J.M., Hohn de Vries and Mannfred A.H. (1996)
Toxicology Principles and Applications
CRC Press Boca Raton New York London
Tokyo

Richardson, M. (Ed). (1986): Toxic Hazard Assessment
of Chemicals. Royal Society of Chemistry ,
London.

Roger Eckert and David Randall (1983) : Animal
Physiology , Mechanisms and Adaptations
W.H.Freeman and Company ,San Francisco.

Shepard, H.H. (1951): the Chemistry and action of
Insecticides, Mc Grawhill Co., Inc., New
York,Toronto,London.

Stewart, C.P. and Stolman, A. (1960) Toxicology :
Mechanisms and analytical methods.
Academic Press, New York.

Timbrel, J.A. Introduction to toxicology. 1989
Taylor & Francise, London/Washington.

Wayne G.Landis and Ming-Ho Yu (1995) Introdution
to Environmental Toxicology. Lewis
Publishers, CRC Press. 328PP.

Williams, R.T. (1959) Detoxication Mechanisms.
Wily. New York, 796 PP.

Wilkinson, C.F. (1976) Insecticide Biochemistry and
Physiology. Plenum Press, New York.



# هذا الكتاب

تتقهقر البيئة حولنا الآن بنمط سريع لم يسبق له مثيل وإن كان هذا واضحا فى بعض أجزاء من العالم خاصة دول العالم الثالث، منه عن البعض الآخر ولكن عندما يدق ناقوس الخطر فى بعض الأماكن لا يستدعى الاهتمام بالمناطق الأخرى ولكن الواقع لايتجزأ وما يؤثر على البعض الآن يؤثر على الكل فى المستقبل خاصة إذا ما أخذنا فى الاعتبار أن الأرض التى نعيش عليها محدودة الموارد وثرواتها فى طريقها للنفاذ وسيبدو أن المجتمع الصناعى بالدول المتقدمة الغنية هى المهدد الأول لهذه الموارد التى لاتتجدد أو تعوض أو تستثمر عشوائيا دون النظر لحاجات الشعوب خاصة بدول العالم الثالث.

والله ولى التوفيق

الناشر

عبد الحى أحمد فؤاد

## صدر أيضا للناشر

- ديناميكية السموم والملوثات البيئية واستجابة الجهاز التنفسى والدورى لهما — د فتحى عفيفى
- الملوثات البيئية والسموم. الديناميكية واستجابة الجهاز الهضمى لها — د. فتحى عفيفى
- التلوث البيئى والسموم. الديناميكية واستجابة الجهاز العصبى لهما — د. فتحى عفيفى
- السموم والملوثات البيئية. الديناميكية واستجابة الجهاز التناسلى والبولى لهما. — د. فتحى عفيفى
- التحليل الدقيق لمتبقيات السموم فى مكونات النظام البيئى. — د. فتحى عفيفى
- أسس علم السموم — د. فتحى عفيفى
- الملوثات الكيمائية للبيئة — د. جمال عويس
- التلوث وحماية البيئة. قضايا البيئة من منظور إسلامى — د. منير حجاب

دار الفجر للنشر والتوزيع
4 شارع هاشم الأشقر ـ النزهة الجديدة ـ القاهرة
تليفون: 2944119 فاكس: 2944094